9 Идеальный квантовый газ

9.1 Связь давления с внутренней энергией газа

В квазиклассическом пределе суммы по f в (8.32) $\sum\limits_f \equiv \sum\limits_{p,\sigma}$ заменяем интегрированием по энергии с плотностью состояний

$$D(\varepsilon) = g_s 2\pi V/(2\pi\hbar)^3(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}:$$

$$n = \frac{1}{V}\int\limits_0^\infty \langle n(\varepsilon)\rangle\, D(\varepsilon)d\varepsilon = g_s\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/kT\right]-\eta}d\varepsilon. \qquad (1)$$

$$U = \int\limits_0^\infty \varepsilon\,\langle n(\varepsilon)\rangle\, D(\varepsilon)d\varepsilon = g_s\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\,V\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/kT\right]-\eta}d\varepsilon. \qquad (2)$$

Точно так же поступим с выражением для давления (8.26):

$$P = -\eta kT\; g_s\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int\limits_0^\infty \varepsilon^{1/2}\ln\left[1-\eta\exp\left(-(\varepsilon-\mu)/kT\right)\right]d\varepsilon. \qquad (3)$$

Выполняя в (3) интегрирование по частям, получим:

$$P = g_s\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\,\frac{2}{3}\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/kT\right]-\eta}d\varepsilon, \quad \text{т. е.} \quad P = \frac{2}{3}\frac{U}{V}. \qquad (4)$$

Второе из уравнений (4), связывающее давление с внутренней энергией идеального газа, справедливо как для бозе–, так и ферми–систем. Оно сохраняется и в рамках классического статистического описания.

9.2 Параметрическая запись уравнения состояния

Вводя безразмерную переменную $x = \beta\varepsilon$, перепишем (1) и (4) в виде

$$n = \frac{g_s}{\Lambda^3}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp x/z-\eta}dx, \qquad (5)$$

$$P = \frac{g_s}{\Lambda^3}kT\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty \frac{x^{3/2}}{\exp x/z-\eta}dx, \qquad (6)$$

где $\Lambda = h/(2\pi m k T)^{1/2}$, $z = \exp(\mu/kT)$. Интегралы (5), (6) можно переписать в виде рядов, используя разложение

$$\frac{1}{e^x/z - \eta} = z e^{-x} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\eta z e^{-x})^\ell = \sum_{\ell=1}^{\infty} \eta^{\ell-1} z^\ell e^{-\ell x}. \tag{7}$$

(Ряд сходится равномерно при условии $z \exp(-x) = \exp\left[-(\varepsilon - \mu)/kT\right] < 1$; для произвольных ε это означает, что должно выполняться условие $\exp(\mu/kT) < 1$, т. е. $\mu < 0$. Случай $\mu = 0$ требует особого рассмотрения.)

Подставим (7) в (5) и (6) и проинтегрируем почленно:

$$\begin{aligned} n\frac{\Lambda^3}{g_s} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{1/2} \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} \eta^{\ell-1} z^\ell \exp(-\ell x) \right) dx = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \eta^{\ell-1} z^\ell \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-\ell x) dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \eta^{\ell-1} z^\ell \frac{\Gamma(3/2)}{\ell^{3/2}} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\eta^{\ell-1} z^\ell}{\ell^{3/2}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P\frac{\Lambda^3}{g_s kT} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{3/2} \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} \eta^{\ell-1} z^\ell \exp(-\ell x) \right) dx = \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \eta^{\ell-1} z^\ell \frac{\Gamma(5/2)}{\ell^{5/2}} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\eta^{\ell-1} z^\ell}{\ell^{5/2}}. \end{aligned}$$

Вводя обозначения

$$\mathcal{Y}_{3/2}(z) \equiv \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\eta^{\ell-1} z^\ell}{\ell^{3/2}}, \quad \mathcal{Y}_{5/2}(z) \equiv \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\eta^{\ell-1} z^\ell}{\ell^{5/2}}, \tag{8}$$

получим

$$n = \frac{g_s}{\Lambda^3} \mathcal{Y}_{3/2}(z), \quad P = \frac{g_s}{\Lambda^3} kT \mathcal{Y}_{5/2}(z). \tag{9}$$

Окончательно термическое уравнение состояния запишем в виде

$$P = nkT \frac{\mathcal{Y}_{5/2}(z)}{\mathcal{Y}_{3/2}(z)}. \tag{10}$$

Из (10) видно, что при $\mathcal{Y}_{5/2}(z)/\mathcal{Y}_{3/2}(z) \to 1$ мы будем иметь больцмановский (классический) предел $P = nkT$. Как легко увидеть из (8), это имеет место при $z \ll 1$, когда можно пренебречь всеми членами ряда, кроме первого: $\mathcal{Y}_{3/2}(z) \simeq z$ и $\mathcal{Y}_{5/2}(z) \simeq z$.

9.3 Больцмановский предел уравнения состояния квантового газа

При каких же условиях мала величина $\exp(\beta\mu)$? Очевидно, только в случаях, когда μ велико по абсолютной величине, но имеет отрицательный знак. (Заметим, что к такому выводу мы уже приходили: для получения (8.31) из (8.29) и (8.30) необходимо, чтобы $\exp(-\beta\mu) \gg 1$.)

Найдем $z = z(n, T)$, предполагая в (9) $z \ll 1$:

$$n \simeq \frac{g_s}{\Lambda^3} z \left(1 + \frac{\eta z}{2^{3/2}}\right). \tag{11}$$

Отбрасывая в (11) слагаемые $O(z^2)$, получим:

$$z \approx \frac{n\Lambda^3}{g_s} = \frac{n}{g_s}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}. \tag{12}$$

Таким образом, малость z обусловлена малостью параметра

$$\delta = \frac{n}{g_s}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}, \tag{13}$$

а условие $\delta \ll 1$ означает малую плотность частиц в системе и (или) высокую температуру. Покажем непосредственным вычислением, что для больцмановского газа действительно имеет место (12):

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!}\left(\frac{g_s V}{\Lambda^3}\right)^N = \exp\left(z\frac{g_s V}{\Lambda^3}\right). \tag{14}$$

Поскольку $J = -kT \ln \tilde{Z}$, то

$$n = -\frac{1}{V}\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{g_s}{\Lambda^3}\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right). \tag{15}$$

Итак, в больцмановском приближении ($\delta \ll 1$) химический потенциал принимает большие отрицательные значения:

$$\mu = kT \ln\left[\frac{n}{g_s}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] = kT \ln\delta \underset{\delta\to 0}{\longrightarrow} -\infty\ . \tag{16}$$

Получим теперь поправки на квантовую статистику к больцмановскому уравнению состояния. Ограничиваясь в (10) линейными по z членами

$$P = nkT\frac{1+\eta z/2^{5/2}+o(z)}{1+\eta z/2^{3/2}+o(z)} = nkT\left[1-\eta z/2^{5/2}+o(z)\right] \tag{17}$$

и подставляя в (17) приближенное выражение (12) для z, найдем для бозе– и ферми–систем

$$P_{\text{Б}} = nkT\left[1-\delta/2^{5/2}+o(\delta)\right], \tag{18}$$

$$P_{\Phi} = nkT\left[1+\delta/2^{5/2}+o(\delta)\right]. \tag{19}$$

Мы видим, что учет квантовой статистики приводит в этом приближении к меньшему – в случае бозонов, и к большему – в случае фермионов, значениям давления по сравнению с классическим расчетом с $\delta = 0$ (что отвечает $\hbar \to 0$; в последнем случае $P_{\text{Б}} = P_{\Phi} = nkT$). Заметим, что (18) и (19) по форме напоминают вириальное разложение для классического неидеального газа – ряд по степеням плотности.

Величину δ называют параметром вырождения квантового газа: поправки на квантовую статистику становятся существенными при $\delta \geq 1$. Параметр представляет, по сути дела, долю квантового "объема" всех N частиц в полном объеме системы: $\delta = (N\Lambda^3)/V$ (здесь мы положили $g_s = 1$). Так как среднее межчастичное расстояние $\bar{r} \sim (V/N)^{1/3}$, то $\delta \sim (\Lambda/\bar{r})^3$ показывает, как велика по сравнению со средним расстоянием между частицами газа неопределенность Λ координаты частицы с энергией порядка kT. Естественно, что квантовые эффекты (вырожденный газ) необходимо принимать во внимание, когда волновые функции частиц могут перекрываться: $\bar{r} \sim \Lambda$ и $\delta \sim 1$. Когда $\bar{r}$ велико, т. е. $\bar{r} \gg \Lambda$, то $\delta \sim (\Lambda/\bar{r})^3 \ll 1$, и тогда справедливо больцмановское приближение. Резюмируя, можно сказать, что больцмановский газ – это газ тяжелых частиц с низкой плотностью и большим спином, нагретый до высоких температур.

Возвращаясь к распределениям Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, перепишем (8.29), (8.30) в приближении непрерывного спектра – $\langle n_f \rangle \ \Rightarrow$

$\Rightarrow dN(\varepsilon) = f(\varepsilon)d\varepsilon$, где

$$dN(\varepsilon) = \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/kT\right]-\eta}; \quad f(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{D(\varepsilon)}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/kT\right]-\eta}. \quad (20)$$

В больцмановском пределе $(\exp(-\mu/kT) \gg 1)$ получим распределение Максвелла – Больцмана

$$f(\varepsilon) \Rightarrow f_{MB}(\varepsilon) = D(\varepsilon)\exp\left[-(\varepsilon-\mu)/kT\right], \quad (21)$$

нормированное в данном случае на полное число частиц

$$\langle N\rangle = \int_0^\infty f_{MB}(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (22)$$

Вероятностное распределение получим, разделив (21) на (22):

$$\tilde{f}_{MB}(\varepsilon) = \frac{1}{\langle N\rangle}f_{MB}(\varepsilon). \quad (23)$$

При отсутствии внешнего поля для $D(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$ найдем распределение Максвелла по кинетическим энергиям ε :

$$\tilde{f}_M(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}\exp(-\varepsilon/kT).$$

9.4 Вырожденный бозе–газ. Конденсация Бозе – Эйнштейна

Рассмотрим термодинамические свойства сильно вырожденного идеального газа. Условие вырожденности $\delta \gg 1$ можно записать и как $T \ll (n/g_s)^{2/3}h^2/(2\pi mk)$. Зафиксируем плотность числа частиц n в (9) и будем понижать температуру. Функция

$$\mathcal{Y}_{3/2}(z) = \frac{n\Lambda^3}{g_s} = (n/g_s)\left(h^2/2\pi mkT\right)^{3/2} \quad (24)$$

существует только при $z \leq 1$, принимая при $z = 1$ максимальное значение $\mathcal{Y}_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$, где

$$\zeta(3/2) \equiv \sum_{\ell=1}^{\infty}\frac{1}{\ell^{3/2}} \approx 2,61 \; -$$

значение дзета–функции Римана от аргумента 3/2. Поэтому (24) не содержит решений с $T < T_B$, где

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi mk}\left[\frac{n}{g_s\zeta(3/2)}\right]^{2/3}. \qquad (25)$$

При этом химический потенциал системы, будучи отрицательным (это следует из условия $\langle n_f\rangle \geq 0$) при $T \to T_B$ должен стремиться к нулю:

$$\mu = kT\ln z \underset{z\to 1}{\overset{T\to T_B}{\longrightarrow}} -0$$

Признаки фазового перехода можно увидеть и на другом пути: фиксируя температуру и увеличивая n, обнаружим, что существует некоторая критическая плотность, $n_c = g_s\left(2\pi mkT/h^2\right)^{3/2}\zeta(3/2)$, такая, что значения $n > n_c$ уже не удовлетворяют уравнению (24).

Причина ограниченности описания, основанного на уравнениях (9) заключается в том, что в квазиклассическом приближении для энергетического спектра вклад основного состояния с $\varepsilon = 0$ не учтен, так как $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$. Поэтому при условиях, когда система стремится перейти в основное состояние (T $\to$ 0), заселенность основного уровня возрастает (в бозе–системе в одном состоянии может находиться произвольное число частиц), и вклад этот в термодинамику бозе–газа становится принципиальным.

Исправить схему описания термодинамики бозе–газа с учетом этого обстоятельства можно, если учесть вклад состояния с $\varepsilon = 0$ отдельно. Из распределения Бозе – Эйнштейна видно, что средняя заселенность основного уровня

$$\langle n_0\rangle = \frac{1}{\exp(-\beta\mu) - 1} = \frac{z}{1-z} \qquad (26)$$

становится макроскопической величиной: $\langle n_0\rangle \sim \langle N\rangle$ при $z \to 1$. Действительно, так как

$$\mu = -kT\ln(1 + 1/\langle n_0\rangle),$$

то при $\langle n_0\rangle \to \langle N\rangle$ химический потенциал становится макроскопически малой величиной: $\mu \simeq -kT/\langle N\rangle \to 0$ в термодинамическом пределе $\langle N\rangle \to \infty$.

Таким образом, все исправления сводятся к тому, что при $\mathrm{T} \le \mathrm{T}_B$ необходимо положить $\mu = 0$ и считать, что уравнения (9) учитывают только вклад возбужденных состояний с $\varepsilon > 0$. Тогда среднее число частиц с $\varepsilon \ne 0$ есть

$$\langle N^* \rangle = \langle N \rangle - \langle n_0 \rangle = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/kT) - 1} = g_s \frac{V}{\Lambda^3}\zeta(3/2) = nV\left(\frac{\Lambda_B}{\Lambda}\right)^3 . \qquad (27)$$

(Мы воспользовались соотношением $\zeta(3/2) = n\Lambda_B^3/g_s$, где $\Lambda_B \equiv \Lambda(T = T_B)$.)

Подставляя сюда определение (25) T_B, получим:

$$\langle N^* \rangle = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}, \qquad (28)$$

и средняя заселенность основного состояния есть

$$\langle n_0 \rangle = \langle N \rangle \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right] \xrightarrow[T\to 0]{} \langle N \rangle . \qquad (29)$$

Явление перехода макроскопической доли частиц бозе–газа в основное состояние называют конденсацией Бозе – Эйнштейна, а температуру перехода T_B – температурой бозе-конденсации; эта температура является корнем уравнения $\mu(n, T_B) = 0$.

Из (4) и (9) легко получить выражение для внутренней энергии бозе-газа при $T \le T_B$:

$$U = \frac{3}{2}\langle N \rangle kT \frac{\mathcal{Y}_{5/2}(z)}{\mathcal{Y}_{3/2}(z)} = \frac{3}{2}\langle N^* \rangle kT \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}, \qquad (30)$$

где $\zeta(5/2) \equiv \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{5/2}} \approx 1,34$. Подставляя (28) в (30), найдем

$$U = \frac{3}{2}\langle N \rangle kT_B \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{5/2}, \; P = nkT_B \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{5/2}, \qquad (31)$$

$$C_V = \frac{15}{4}\langle N \rangle k \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}. \qquad (32)$$

Итак, при $T \to 0$ имеем характерное для бозе–системы поведение термодинамических величин $U \sim T^{5/2}$, $P \sim T^{5/2}$, $C_V \sim T^{3/2} \to 0$. Заметим, что при $T \gg T_B$ $(z \ll 1)$, $\mathcal{Y}_{5/2}(z)/\mathcal{Y}_{3/2}(z) \underset{z\to 0}{\longrightarrow} 1$, и для термодинамических характеристик получаем классический предел :

$$U = \frac{3}{2}\langle N\rangle kT, \quad P = nkT, \quad C_V = \frac{3}{2}\langle N\rangle k.$$