

Лекция №5

Теория слабо неидеальных квантовых газов.

Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.

Как нами было отмечено в предыдущей лекции, неравновесные состояния систем многих частиц описываются уравнением Лиувилля.

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho]. \quad (1)$$

Зная гамильтониан системы, и умея решать это уравнение, мы сможем в принципиальном отношении описать поведение системы во времени.

Но это уравнение надо снабдить «начальным условием». В качестве такового обычно используют так называемое эргодическое соотношение. Оно отражает простой и ясный факт, что всякая изолированная система, будучи предоставленная самой себе, в результате эволюции придет в состояние статистического равновесия

$$\rho(t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} w, \quad (2)$$

Статистическое равновесие описывается распределением Гиббса w :

$$w = \exp \left\{ \Omega - \frac{1}{T} (\hat{H} - \mathbf{u} \hat{P} - \mu \hat{N}) \right\}, \quad (3)$$

где Ω - большой термодинамический потенциал, определяемый из условия

$$Spw = 1, \quad (4)$$

а величины T (температура в энергетических единицах), \mathbf{u} (средняя скорость системы как целого) и μ (химический потенциал) должны находиться из уравнений:

$$Spw\hat{H} = W, \quad Spw\hat{\mathbf{P}} = \mathbf{P}, \quad Spw\hat{N} = N, \quad (5)$$

где W - полная энергия системы, \mathbf{P} - средний импульс системы как целого и N - полное число частиц в системе. Операторы соответствующих физических величин также введены нами в предыдущей лекции. Уравнения (3)-(5) полностью определяют термодинамику системы.

Но решение этих уравнений для конкретных систем зачастую сопряжено с непреодолимыми математическими трудностями. Избежать их удается только в случае идеальных газов. Уравнение (5) позволяет найти термодинамический потенциал Ω для идеальных газов в явном виде. В самом деле, из формулы (4) имеем:

$$\Omega = -\ln Sp \exp \left\{ \beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \right\}, \quad (6)$$

где $\beta = 1/T$ - обратная температура. В числе операторов, характеризующих равновесное состояние, мы не написали операторов импульса $\hat{\mathbf{P}}$ и момента $\hat{\mathbf{M}}$. Это можно делать в том случае, если считать для простоты, что система как целое покоится, $\mathbf{u} = 0$, и не вращается, $\omega = 0$, где ω - угловая скорость.

Мы видим, что равновесное состояние покоящейся системы характеризуется только двумя независимыми переменными β и μ . Повторимся, что распределение Гиббса является основой термодинамики. В данной лекции ограничимся изучением распределения только свободных частиц, и выясним в рамках теории возмущения, роли взаимодействия между частицами.

Для свободных оператор числа частиц во вторичном квантовании дается выражением:

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i, \quad \hat{n}_i = a_i^+ a_i, \quad (7)$$

а гамильтониан запишется в виде:

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i, \quad (8)$$

где ε_i - энергия частицы в индивидуальном квантовом состоянии с набором квантовых чисел i . В соответствии с этими формулами распределение Гиббса для свободных частиц имеет вид:

$$w_0 = \exp \left\{ \Omega_0 - \beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu) \hat{n}_i \right\}, \quad (9)$$

Задача заключается в вычислении термодинамического потенциала Ω_0 , и средних значений оператора \hat{n}_i . Введем с этой целью обозначение

$$Y_i \equiv \beta (\varepsilon_i - \mu). \quad (10)$$

Отметим, что дальнейшие вычисления не связаны с конкретным видом функций Y_i и по этой причине годятся для произвольных таких функций. Так как $Sp w_0 = 1$, имеем

$$e^{-\Omega_0} = Spe^{-\sum_i Y_i \hat{n}_i}.$$

Вспоминая определение операции Sp

$$Spe^{-\sum_i Y_i \hat{n}_i} = \dots \sum_{n_{i_1}} \dots \sum_{n_{i_2}} \left\langle \dots n_{i_1}, \dots, n_{i_2}, \dots \left| e^{-\sum_i Y_i \hat{n}_i} \right| \dots n_{i_2}, \dots, n_{i_1}, \dots \right\rangle,$$

где n_{i_1}, n_{i_2}, \dots - числа заполнения конкретных состояний, и используя то обстоятельство, что

$$e^{-Y_i \hat{n}_i} \left| \dots n_{i_1}, \dots \right\rangle = e^{-Y_{i_1} n_{i_1}} \left| \dots n_{i_1}, \dots \right\rangle \delta_{n_i n_{i_1}},$$

имеем

$$e^{-\Omega_0} = \text{Sp} e^{-\sum_i Y_i \hat{n}_i} = \dots \sum_{n_{i_1}} e^{-Y_{i_1} n_{i_1}} \dots \sum_{n_{i_2}} e^{-Y_{i_2} n_{i_2}} \dots = \prod_i \sum_n e^{-Y_i n},$$

где n_i и n пробегают все целочисленные неотрицательные значения для статистики Бозе-Эйнштейна и значения 0,1 для статистики Ферми-Дирака. Для Ф.-Д. получим

$$\sum_{n=0}^1 e^{-Y_i n} = 1 + e^{-Y_i},$$

для Б.-Э.

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-Y_i n} = \frac{1}{1 - e^{-Y_i}}.$$

Поскольку

$$\Omega_0 = -\ln \prod_i \sum_n e^{-Y_i n} = -\sum_i \ln \sum_n e^{-Y_i n},$$

имеем

$$\Omega_0 = \sum_i \ln(1 - e^{-Y_i})$$

для Б.-Э. и

$$\Omega_0 = -\sum_i \ln(1 + e^{-Y_i}).$$

Поэтому числа заполнения, то есть, средние значения чисел частиц в различных состояниях i определяются формулами

$$f_i = \text{Sp} w_0 \hat{n}_i = \frac{\partial \Omega_0}{\partial Y_i} = \begin{cases} (e^{Y_i} - 1)^{-1} & (Б-Э) \\ (e^{Y_i} + 1)^{-1} & (Ф-Д) \end{cases}. \quad (11)$$

а потенциал Ω_0 - выражением

$$\Omega_0 = \begin{cases} -\ln(1+f_i) & (B-\mathcal{E}) \\ \ln(1-f) & (\Phi-D) \end{cases}. \quad (12)$$

Вспоминая введенные ранее обозначения $Y_i \equiv \beta(\varepsilon_i - \mu)$ для чисел заполнения $f_i \equiv n_i$ получим хорошо известные выражения

$$n_i = Sp w_0 \hat{n}_i = \begin{cases} \left(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1\right)^{-1} & (B-\mathcal{E}) \\ \left(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1\right)^{-1} & (\Phi-D) \end{cases}, \quad (13)$$

где $\beta = 1/T$ - обратная температура.

Входящий в (13) химический потенциал μ может быть выражен через плотность частиц ν и обратную температуру β

$$\nu = \frac{1}{V} \sum_i n_i = \begin{cases} \frac{1}{V} \sum_i \left(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1\right)^{-1} & (B-\mathcal{E}) \\ \frac{1}{V} \sum_i \left(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1\right)^{-1} & (\Phi-D) \end{cases}. \quad (14)$$

В импульсном представлении последние формулы выглядят следующим образом

$$\nu = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = \begin{cases} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \left(e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1\right)^{-1} & (B-\mathcal{E}) \\ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \left(e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} + 1\right)^{-1} & (\Phi-D) \end{cases}, \quad (15)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ (идеальный газ!). Напомним, что при больших объемах, $V \rightarrow \infty$, суммирование по \mathbf{p} может быть заменено интегрированием:

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots \rightarrow \frac{Vg}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \dots, \quad g \equiv (2S+1).$$

Для газа фермионов после предельного перехода $V \rightarrow \infty$ в качестве независимых термодинамических переменных можно выбрать любую пару

величин: либо (μ, β) , либо (ν, β) . Для газа же бозонов в области достаточно низких температур независимыми термодинамическими переменными могут служить только (ν, β) , так как приходится в этой области считать химический потенциал равным нулю. В самом деле, для идеального газа бозонов химический потенциал μ не может быть положительным, так как иначе число бозонов с импульсом $p < (2m\mu)^{1/2}$ было бы отрицательным. Предположим поэтому, что $\mu < 0$. Функция n_p при этом не имеет особенностей, и условие (15) может быть записано в виде:

$$\nu = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int d\omega \int_0^\infty dp \frac{p^2}{e^{\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)} - 1},$$

или

$$g \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2 - \beta\mu} - 1} = \frac{2\pi^2 \nu \hbar^3}{(2mT)^{3/2}}. \quad (16)$$

При $\mu < 0$ правая часть этого равенства всегда меньше, чем

$$g \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2} - 1} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

где $\Gamma(x)$, $\zeta(x)$ - гамма-функция и дзета-функция Римана соответственно, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ и $\zeta(3/2) = 2,612$. По этой причине выполнение этого равенства при $\mu < 0$ возможно только при условии, что

$$T \geq T_0, \quad T_0 = (2m)^{-1} \left(\frac{4\pi^2 \hbar^3}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2) g} \right)^{2/3}. \quad (17)$$

Если $T = T_0$, то $\mu = 0$; если же $T < T_0$, то из условия (15) нельзя найти химический потенциал. В этой области температур мы должны считать химический потенциал идеального газа бозонов равным нулю.

Рассмотрим подробнее условие для нахождения химпотенциала при $\mu = 0$ и $T < T_0$. Функция распределения и при $\mu = 0$ определяется формулой

$$n_p = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_p} - 1}, \quad \epsilon_p = \frac{p^2}{2m},$$

у упомянутое условие может быть переписано в виде

$$\frac{1}{V} \sum_{p < \delta} n_p + \frac{1}{V} \sum_{p > \delta} n_p = \nu, \text{ или } \frac{1}{V} \sum_{p < \delta} n_p = \nu - \frac{1}{V} \sum_{p > \delta} n_p,$$

где δ некоторый малый импульс, не зависящий от V . Переходя в этой формуле к пределу V , получим

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{p < \delta} n_p = \nu - \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{p > \delta} n_p.$$

В этой формуле можно теперь перейти к пределу $\delta \rightarrow 0$, после чего получим

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{p < \delta} n_p = \nu - \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_p} - 1}. \quad (18)$$

Отсюда видно, что в состоянии с импульсом $p = 0$ число бозонов в единице объема макроскопически большое. Вводя обозначение

$$\nu_0 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{p < \delta} n_p$$

И производя интегрирование в правой части формулы (18) с учетом определения T_0 , получим

$$\nu_0 = \nu \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right). \quad (19)$$

Мы видим, что при $T \ll T_0$ в состоянии с $p = 0$ находится макроскопическое число бозонов. Это явление носит название бозе-эйнштейновской конденсации.

Плотность числа бозонов ν_p с импульсом \mathbf{p} ,

$$\nu = \int d^3 p \nu_p,$$

можно, таким образом, записать в виде

$$\nu_p = \nu \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right) \delta(\mathbf{p}) + \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_p} - 1}.$$

В отличие от бозонов, химический потенциал газа фермионов может быть как положительным, так и отрицательным, и может быть всегда выбран в

качестве независимой термодинамической характеристики. Если температура фермионного газа значительно меньше температуры вырождения T_0 ,

$$T \ll T_0, \quad T_0 = m^{-1} (\nu \hbar^3 / g)^{2/3},$$

то химический потенциал будет связан с плотностью числа частиц соотношением

$$\mu = (2m)^{-1} (6\pi^2 \nu \hbar^3 / g)^{2/3}.$$

Заметим, что при $T \ll T_0$ функция распределения фермионов n_p будет очень мало отличаться от ступенчатой функции,

$$n_p \approx \vartheta(\mu - \varepsilon_p).$$