6 Идеальные системы в больцмановском приближении

Применим теперь общую схему статистического описания к определенному классу систем, которые называют идеальными. Это системы, в которых взаимодействием между составляющими систему можно пренебречь. Гамильтониан идеальной системы можно представить в виде $\hat{H} = \sum\limits_j \hat{H}_j$, где j – набор квантовых чисел конечного числа степеней свободы, описывающих структурную единицу системы. Такой единицей может быть атом, молекула или квазичастица. В любом случае назовем набор j частицей. Основное свойство идеальной системы – аддитивность гамильтониана – приводит к тому, что эволюция N-частичной системы может быть сведена к N независимым одночастичным эволюциям.

Строго говоря, идеальная система никогда не сможет достичь равновесного состояния, так как для этого необходимо взаимодействие между частицами. Будем считать, однако, что в равновесном состоянии малым вкладом этого взаимодействия в энергию системы можно пренебречь.

6.1 Статистическая сумма системы невзаимодействующих частиц

Пусть систему образуют N невзаимодействующих идентичных частиц. Спектр энергии этой системы есть сумма спектров энергии отдельных частиц:

$$E_m \equiv E_{m_1 m_2 \cdots m_N} = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{m_j},$$

где m_j – набор квантовых чисел, характеризующих состояние (энергетический уровень) j–й частицы.

Если теперь записать статсумму в виде

$$Z_N = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_N} \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{m_j}\right),$$

то мы получим неправильный результат, поскольку заданное распределение по различным одночастичным состояниям, характеризуемое числами заполнения n_k (число частиц в к–м состоянии), можно получить $N!/\prod_k n_k!$ перестановками частиц между собой, и все они в силу тождественности (неразличимости) частиц представляют одно состояние. Поэтому под знаком сумм в Z_N должен стоять множитель $\prod_k n_k!/N!$. Если температура термостата достаточно высока для того, чтобы число допустимых энергетических уровней было очень большим, а плотность числа частиц достаточно низка, чтобы средние заселенности уровней были малыми, то можно принять, что $n_k! = 1$. В этом приближении, которое называют высокотемпературным или больцмановским, каноническая статсумма принимает вид

$$Z_N = \frac{1}{N!}\sum_{m_1}\sum_{m_2}\cdots\sum_{m_N}\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{m_j}\right) = \frac{1}{N!}\prod_{j=1}^{N}\sum_{m_j}\exp(-\beta\varepsilon_{m_j}). \qquad (1)$$

(Мы возвратимся еще к смыслу этого приближения при более строгом учете свойств симметрии волновых функций многочастичных систем.)

Все сомножители в (1) равны, так как выражение, стоящее под знаком произведения, не зависит от индекса j для одинаковых частиц, поэтому

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(Z_1\right)^N,$$

где Z_1 – одночастичная статистическая сумма:

$$Z_1 = \sum_m \exp(-\beta\varepsilon_m) \qquad (2)$$

(индекс j опущен как излишний).

Индекс m является сложным, составленным из квантовых чисел n, отвечающих поступательным степеням свободы (движение частицы как целого), и квантовых чисел внутренних степеней свободы $\{i\}$: $\{m\} = \{n\}\oplus\{i\}$. Тогда (2) можно записать в виде произведения трансляционной статсуммы Z_1^t и статсуммы внутренних степеней свободы Z_1^{in}: $Z_1 = Z_1^t Z_1^{in}$, где

$$Z_1^t = \sum_n \exp(-\beta\varepsilon_n),\ \ Z_1^{in} = \sum_{\{i\}}\exp(-\beta\varepsilon_{\{i\}}).$$

Для газа бесструктурных частиц статистическая сумма есть

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(Z_1^t\right)^N.$$

6.2 Квазиклассическое приближение для поступательных степеней свободы

При отсутствии внешних полей в нерелятивистском случае – $\varepsilon_p = p^2/2m$, где собственные значения компонент импульса частицы определены соотношениями $p_{n_{x(y,z)}} = (h/L_{x(y,z)})n_{x(y,z)}$ (квантование в ящике $V = L_x L_y L_z$). Тогда

$$Z_1^t = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \exp\left[-\beta\frac{h^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right], \tag{3}$$

где $n_{x(y,z)} = 0, \pm1, \pm2, \ldots$

В макроскопической системе $\Delta p = h/L$ является очень малой величиной. Если ввести в качестве масштаба "тепловой" импульс $p_T = \sqrt{2\pi mkT}$, то малость Δp означает:

$$\Delta p/p_T = h/(L\sqrt{2\pi mkT}) \ll 1. \tag{4}$$

Введем параметр, имеющий размерность температуры $T_p = h^2/(2\pi mkL^2)$, – характеристическую температуру для поступательных степеней свободы. Тогда условие (4) примет вид $T \gg T_p$. Так как $T_p \sim 10^{-10}K$, то (4) практически всегда выполняется, т. е. энергетический спектр частицы является квазинепрерывным, и поступательное движение частицы можно считать квазиклассическим.

Таким образом, суммирование в (3) можно заменить интегрированием по одночастичному фазовому пространству:

$$\sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \to \int dxdydzdp_xdp_ydp_z/(2\pi\hbar)^3,$$

и

$$Z_1^t = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right). \tag{5}$$

Удобно в (5) перейти к интегрированию по энергии. Введем для этого энергетическую плотность состояний

$$D(\varepsilon) = \frac{d\gamma(p(\varepsilon))}{d\varepsilon} = \frac{d\gamma(p)}{dp}\frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}4\pi p^2\frac{dp}{d\varepsilon}, \tag{6}$$

где $\gamma(p) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int\limits_{p'<p} d^3p'$ – число состояний частицы с импульсами $p' < p$.

Это общее выражение для энергетической плотности состояний частицы (квазичастицы) пространственно однородной системы (отсутствие внешних полей). Для рассматриваемого случая $\varepsilon_p = p^2/2m$ (6) можно записать как

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}. \tag{7}$$

Теперь выражение (5) можно переписать в виде

$$Z_1^t = \int\limits_0^\infty \exp\left(-\beta\varepsilon\right) D(\varepsilon)d\varepsilon. \tag{8}$$

Подставив (7) в (8) и произведя интегрирование, получим:

$$Z_1^t = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}.$$

Если ввести $\Lambda = h/p_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$ – длину "тепловой" волны де Бройля, то $Z_1^t = V/\Lambda^3$.

6.3 Уравнения состояния больцмановского газа

Вычислим теперь вклад в свободную энергию поступательных степеней свободы

$$F = -kT\ln Z_N = -kT\ln\left[(1/N!)(V/\Lambda^3)^N\right],$$

и найдем давление

$$P = -(\partial F/\partial V)_T = NkT/V.$$

Это не что иное, как уравнение Клапейрона – Менделеева или термическое уравнение состояния идеального газа.

Найдем энтропию газа:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T = Nk\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right)\right] + \frac{5}{2}\right\} =$$

$$= Nk\left\{\frac{3}{2}\ln T + \ln(\frac{V}{N}) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\right\}.$$

Полученное выражение называют формулой Сакура – Тетроде.

Внутреннюю энергию найдем либо из уравнения $F = U - TS$, либо из определения

$$U \equiv \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = \frac{3NkT}{2}.$$

Таким образом, мы получили уравнения состояния, описывающие термодинамику идеального газа одноатомных молекул. U можно найти также исходя из равенства $U = \langle E \rangle = N\langle \varepsilon \rangle$, а среднюю кинетическую энергию молекулы можно вычислить по формуле

$$\langle \varepsilon \rangle = \int\limits_0^\infty \varepsilon f_M(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где $f_M(\varepsilon) = D(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)/Z_1^t$ – плотность вероятности частице иметь энергию вблизи ε (максвелловское распределение по энергии).

6.4 Распределение Максвелла – Больцмана

Каноническое распределение Гиббса для идеальной системы может быть представлено в виде произведения

$$P_m = \prod_{j=1}^{N} \frac{\exp(-\beta\varepsilon_{m_j})}{Z_1},$$

каждый сомножитель которого есть вероятность нахождения отдельной частицы в состоянии с энергией ε_{m_j}:

$$P_1^{MB} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_{m_j})}{Z_1}. \tag{9}$$

Это и есть распределение Максвелла – Больцмана (чаще его называют распределением Больцмана для дискретного спектра). Имея в виду квазинепрерывность спектра энергии поступательных степеней свободы и предполагая отсутствие внешних полей $(\varepsilon_p = p^2/2m)$, выполним переход

$$P_1^{MB} \to dw_1^{MB} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_p)}{Z_1} d^3r d^3p/(2\pi\hbar)^3, \tag{10}$$

где $Z_1^t = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ – одночастичная статсумма.

Если теперь проинтегрировать (10) по координатам, то получим выражение для вероятности того, что частица имеет импульс в интервале $(\vec{p}, \vec{p}+d\vec{p})$: $dw_1^M(\vec{p}) = f_M(\vec{p})d^3p$, где

$$f_M(\vec{p}) = \frac{\exp(-\vec{p}^2/2mkT)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \text{ –}$$

распределение Максвелла по компонентам импульса $\vec{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$. Если в (10) перейти к сферической системе координат $d^3p = p^2 dp \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ и проинтегрировать по угловым переменным, то в результате получим распределение Максвелла по абсолютной величине импульса

$$\tilde{f}_M(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right).$$

Из последнего легко получить функцию распределения Максвелла по абсолютной величине скорости

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

[Как будет выглядеть распределение Максвелла по энергии $\tilde{f}_M(\varepsilon)$? Найдите с помощью распределения Максвелла $\langle v\rangle$, $\langle\varepsilon\rangle$ и наиболее вероятные скорость v_m и энергию ε_m частицы газа.]

Пусть газ помещен во внешнее поле $u(\vec{r})$. Подставим

$$\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) = p^2/2m + u(\vec{r})$$

в (10) и проинтегрируем по импульсной части фазового объема:

$$d\tilde{w}_1^B = \int\limits_{(p)} dw_1^{MB} = \frac{\exp\left(-u(\vec{r})/kT\right) d^3r/(2\pi\hbar)^3 \int \exp(-p^2/2mkT) d^3p}{(2\pi mkT/h^2)^{3/2} \int \exp\left(-u(\vec{r})/kT\right) d^3r} = f_B(\vec{r})d^3r,$$

где $f_B(\vec{r})$ – плотность вероятности для частицы иметь координаты $\vec{r}$ или – собственно распределение Больцмана:

$$f_B(\vec{r}) = \frac{\exp\left(-u(\vec{r})/kT\right)}{\int \exp\left(-u(\vec{r})/kT\right) d^3r}. \tag{11}$$

6.5 Теорема о распределении энергии по степеням свободы

В классической статистической механике распределение Гиббса имеет вид

$$\varrho_N(X) = \frac{1}{Z_N}\exp\left(-\beta H\left(X\right)\right),$$

где Z_N – статистический интеграл:

$$\begin{aligned} Z_N &= \int \exp\left(-\beta H\left(X\right)\right) dX = \int \exp\left(-\beta H\left(x_1, \ldots, x_{2s}\right)\right) dx_1 \cdots dx_{2s} = \\ &= \int \exp\left(-\beta H\left(q_1, \ldots q_s, p_1, \ldots, p_s\right)\right) dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s. \end{aligned}$$

Докажем утверждение, что если при $x_i \to \pm\infty$, $H \to +\infty$ $(x_i \equiv (q_i, p_i)$,
$i = \overline{1, s}$, s – число степеней свободы), то

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = kT. \tag{12}$$

Возьмем интеграл по одной из переменных x_i по частям в условии нормировки

$$\frac{1}{Z_N}\int \exp\left(-\beta H\right) dx_1 \cdots dx_{2s} = 1:$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{Z_N}\int \left[x_i \exp\left(-\beta H\right)\right]_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots dx_{i-1} dx_{i+1} \cdots dx_{2s} + \\ + \quad &\beta \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{\exp\left(-\beta H\right)}{Z_N} dx_1 \cdots dx_i \cdots dx_{2s} = 1. \end{aligned} \tag{13}$$

Первое слагаемое в (13) обращается в нуль на верхнем и нижнем пределах интегрирования, поэтому имеет место (12):

$$\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \varrho_N dx_1 \cdots dx_i \cdots dx_{2s} = kT \tag{14}$$

Если $x_i = q_i$, то имеем теорему о среднем вириале

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = kT. \tag{15}$$

Для $x_j = p_j$ – теорему о средней кинетической энергии

$$\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = kT. \tag{16}$$

Рассмотрим в качестве функции Гамильтона сумму однородных форм степеней r_1 и r_2

$$H = H^{(1)} + H^{(2)}; \ H^{(1)} = \sum_{i=1}^{s_p} a_i p_i^{r_1}; \quad H^{(2)} = \sum_{j=1}^{s_q} b_j q_j^{r_2}.$$

Вычислим среднее от H:

$$\langle H \rangle = \left\langle H^{(1)} \right\rangle + \left\langle H^{(2)} \right\rangle.$$

По теореме Эйлера об однородных формах

$$\sum_i p_i \frac{\partial H^{(1)}}{\partial p_i} = r_1 H^{(1)}, \quad \sum_j q_j \frac{\partial H^{(2)}}{\partial q_j} = r_2 H^{(2)}.$$

С другой стороны, по теореме о распределении энергии

$$\sum_{i=1}^{s_p} \left\langle p_i \frac{\partial H^{(1)}}{\partial p_i} \right\rangle = s_p kT, \quad \sum_{j=1}^{s_q} \left\langle q_j \frac{\partial H^{(2)}}{\partial q_j} \right\rangle = s_q kT,$$

поэтому

$$\langle H \rangle = s_p \frac{kT}{r_1} + s_q \frac{kT}{r_2}. \tag{17}$$

Таким образом, каждая форма степени n, входящая в функцию Гамильтона, дает вклад во внутреннюю энергию, равный kT/n.

[Оцените: 1) теплоемкость системы N ультрарелятивистских частиц; 2) теплоемкость системы N нерелятивистских частиц, находящихся в поле тяготения вблизи поверхности Земли.]