14 Слабо неидеальный газ. Флуктуации термодинамических величин

14.1 Классический газ попарно взаимодействующих частиц

Во многих случаях приближения идеального газа оказывается недостаточно и возникает необходимость учета взаимодействия между молекулами. Это одна из центральных проблем статистической механики, и здесь, в виду чрезвычайной сложности учета взаимодействия, можно говорить только о приближенных методах решения таких задач. Остановимся на крайне упрощенной модели газа с парным потенциалом взаимодействия частиц.

Пусть функция Гамильтона системы N частиц имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U},$$

где потенциальная энергия взаимодействия частиц $\mathcal{U}$ есть сумма парных потенциалов $\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: $\mathcal{U} = \sum\limits_{i<j} \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$. Статистический интеграл в больцмановском приближении принимает вид

$$Z_N = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int d^3r_1 d^3p_1 \cdots d^3r_N d^3p_N \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\mathcal{U}}{kT}\right] = Z_N^{(\text{ид})} Q_N. \tag{1}$$

Здесь

$$Z_N^{(\text{ид})} = \frac{1}{N!}\frac{V^N (2\pi m kT)^{3N/2}}{h^{3N}} -$$

статистический интеграл идеальной системы, а

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{i<j}\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right] - \tag{2}$$

конфигурационный интеграл, в котором и заключена вся информация о взаимодействии в системе. Наша задача сводится к приближенному вычислению Q_N.

Введем так называемые функции Майера соотношением

$$f_{ij} = \exp\left[-\frac{\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}{kT}\right] - 1. \tag{3}$$

Тогда

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{U}}{kT}\right) = \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{i<j}\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right] = \prod_{i<j}(1 + f_{ij})\,. \tag{4}$$

Произведение в (4) можно представить в виде разложения по степеням f_{ij} :

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{U}}{kT}\right) = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j}\sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \ldots \tag{5}$$

Ограничимся рассмотрением изолированных парных взаимодействий с потенциалом, зависящим только от расстояния между взаимодействующими частицами $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Это означает, что мы считаем газ настолько разреженным, что одновременно взаимодействует только одна пара частиц. Другими словами, f_{ij} – малые величины и можно пренебречь в (5) f_{ij}^2, f_{ij}^3 и т. д. :

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{U}}{kT}\right) \approx 1 + \sum_{i<j} f_{ij}. \tag{6}$$

Подставляя (6) в (2), получим:

$$Q_N \approx 1 + \frac{1}{V^N}\int d^3r_1 \cdots d^3r_N \left(\sum_{i<j} f_{ij}\right). \tag{7}$$

Интеграл в (7) содержит $N(N-1)/2$ одинаковых слагаемых (число способов, которыми можно выбрать пару из N частиц), поэтому

$$Q_N \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2V^N}\int d^3r_3 \cdots d^3r_N d^3r_1 d^3r_2 f_{12}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\,, T) =$$

$$= 1 + \frac{N(N-1)}{2V^2}\int d^3r_1 d^3r_2 f_{12}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\,, T).$$

(Для определенности взаимодействующая пара нумеруется цифрами 1 и 2.) Сделаем замену переменных $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ и $\vec{x} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$. Так как

$$\frac{\partial(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial(\vec{r}, \vec{x})} = 1,$$

то

$$Q_N \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int\limits_0^\infty d^3r d^3x f_{12}(r,T) \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2V} 4\pi \int\limits_0^\infty f_{12}(r,T) r^2 dr. \quad (8)$$

Обозначим через

$$B(T) = -2\pi \int\limits_0^\infty f_{12}(r,T) r^2 dr$$

2-й вириальный коэффициент. Заменяя $N(N-1)$ на N^2 $(N \gg 1)$, получим:

$$Q_N \approx 1 - \frac{N^2}{V} B(T). \quad (9)$$

Свободная энергия газа равна:

$$F = F^{(\text{ид})} - kT \ln Q_N = F^{(\text{ид})} - kT \ln \left[1 - \frac{N^2}{V} B(T) \right], \quad (10)$$

где $F^{(\text{ид})} = -kT \ln Z_N^{(\text{ид})}$ – свободная энергия идеального газа. В духе всех сделанных предположений считать величину $N^2 B(T)/V$ малой по сравнению с единицей: $\ln \left[1 - N^2 B(T)/V \right] \approx -N^2 B(T)/V$ и

$$F = F^{(\text{ид})} + kT \frac{N^2}{V} B(T). \quad (11)$$

Уравнение состояния получим из $P = -\partial F / \partial V$:

$$P = \frac{NkT}{V} + kT \frac{N^2}{V^2} B(T) = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) \right]. \quad (12)$$

Мы нашли уравнение состояния в виде разложения по степеням плотности $n = N/V$ с точностью до членов $\sim n^2$, что отвечает сделанным предположениям. Если бы учли в (6) слагаемые $\sim f_{ij} f_{kl}$, то получили бы еще один член вириального разложения

$$P = nkT \left[1 + nB(T) + n^2 C(T) + \ldots \right].$$

Здесь $C(T)$ – 3–й вириальный коэффициент. Часто уравнение состояния представляют в виде разложения по степеням активности: $P = kT\sum\limits_l b_l z^l$, где b_l – групповые интегралы (интегралы от комбинаций функций Майера). В частности, $B = -b_2,\ C = -2b_3 + 4b_2^2$. Для вычисления групповых интегралов Майером (1939) была разработана диаграммная техника (фейнмановские диаграммы в квантовой теории поля были введены позднее).

Вычислим теперь приближенно $B(T)$, считая, что на расстояниях $r \le 2r_0$ потенциал взаимодействия велик и $\exp(-\phi(r)/kT) \approx 0$, а при $r > 2r_0\ |\phi|/kT \le |\phi_0|/kT \ll 1$ и $\exp(-\phi/kT) \simeq 1 + |\phi|/kT$:

$$\begin{aligned} B(T) &\approx 2\pi \int\limits_0^{2r_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right)\right] r^2 dr + 2\pi \int\limits_{2r_0}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right)\right] r^2 dr \approx \\ &\approx \frac{2\pi(2r_0)^3}{3} - \frac{2\pi}{kT}\int\limits_{2r_0}^{\infty} |\phi(r)|\, r^2 dr = a_1 - \frac{a_2}{kT}, \end{aligned} \tag{13}$$

где a_1 – вклад сил отталкивания на малых расстояниях; a_2/kT – вклад сил притяжения на больших расстояниях. Подставим (13) в (12):

$$P = \frac{NkT}{V} + kT\frac{N^2}{V^2}(a_1 - \frac{a_2}{kT}) = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 a_2}{V^2} + kT\frac{N^2 a_1}{V^2},$$

или

$$\left(P + \frac{N^2 a_2}{V^2}\right)\frac{V}{1 + Na_1/V} = NkT.$$

Считая $Na_1/V \ll 1$, получим:

$$\left(P + \frac{N^2 a_2}{V^2}\right)(V - Na_1) = NkT. \tag{14}$$

Равенство (14) представляет ван–дер–ваальсово уравнение состояния с параметрами $a = N^2 a_2,\ b = Na_1$. В нашем расчете – это одно из возможных термодинамических уравнений состояния газа со слабым попарным взаимодействием между частицами.

14.2 Флуктуации термодинамических величин

Три различных статистических ансамбля, микроканонический, канонический и большой канонический, соответствуют определенным макроскопическим условиям – заданным наборам параметров (E, V, N), (T, V, N) либо (T, V, μ). Покажем теперь, что в действительности можно забыть об этих ограничениях, поскольку результаты расчета термодинамических величин при использовании каждого из трех методов оказываются близкими, и выбирать тот или иной ансамбль надо, руководствуясь только удобством практических вычислений.

Причина эквивалентности ансамблей – в малости отклонений величин от их средних значений, т. е. малости флуктуаций в равновесном состоянии. Так, в микроканоническом ансамбле энергия системы фиксирована, в каноническом она может быть любой, а макроскопически система характеризуется средним значением $\langle E \rangle$. Однако для достаточно большой системы вероятность того, что экземпляр ансамбля находится в состоянии с энергией вдали от $\langle E \rangle$, – пренебрежимо мала. Иными словами, подавляющее большинство экземпляров канонического (большого канонического) ансамбля группируется по энергии в окрестности среднего значения $\langle E \rangle$.

Флуктуации полного числа частиц. Покажем, что метод большого ансамбля можно применить к системам с определенным числом частиц. В этом случае $\langle N \rangle$ должно совпадать с заданным полным числом частиц N в системе. Найдем флуктуации N, используя большое каноническое распределение

$$P_{mN} = \frac{1}{\tilde{Z}} \exp\left(-\beta E_{mN} + \gamma N\right).$$

Флуктуацией N будем называть дисперсию – среднеквадратичное отклонение N от ее среднего значения или

$$D_2(N) = \left\langle \left(N - \langle N \rangle\right)^2 \right\rangle = \left\langle N^2 \right\rangle - \langle N \rangle^2 . \tag{15}$$

Легко увидеть, что

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \gamma} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu}, \tag{16}$$

и

$$D_2(N) = \frac{\partial^2 \ln \tilde{Z}}{\partial \gamma^2} = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \ln \tilde{Z}}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = kTV\frac{\partial n}{\partial \mu}. \qquad (17)$$

Введем также относительную флуктуацию

$$\Delta_2(N) \equiv \sqrt{\frac{D_2(N)}{\langle N \rangle^2}},$$

которую можно записать в виде

$$\Delta_2(N) = \left[\frac{\partial^2 \ln \tilde{Z}}{\partial \mu^2} \Big/ \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu}\right)^2\right]^{1/2}.$$

Так как

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{\partial n}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \mu} = n^2 b_T,$$

где $b_T = (1/n)\,(\partial n/\partial p)_T$ – коэффициент изотермической сжимаемости, то

$$D_2(N) = kTVn^2 b_T.$$

Относительная флуктуация стремится к нулю при $V \to \infty$:

$$\Delta_2(N) = \sqrt{\frac{D_2(N)}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{kTb_T}{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{V}} \to 0. \qquad (18)$$

Флуктуации N не всегда бывают малыми. Так, вблизи критической точки фазового перехода жидкость – газ сжимаемость неограниченно возрастает, следовательно, неограниченно растут и флуктуации числа частиц.

Малость $\Delta_2(N)$ дает основание предположить, что ряд, определяющий большую статистическую сумму $\tilde{Z} = \sum\limits_N z^N Z_N$, содержит максимальный член, который соответствует наиболее вероятному числу частиц, и дает в статсумму вклад, существенно превышающий вклад остальных членов.

Вычислим контурный интеграл, определяющий каноническую статсумму

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\tilde{Z}}{z^{N+1}}dz,$$

используя метод перевала. Поскольку $\tilde{Z} = \exp(-\beta J),\ z = \exp(\beta\mu)$, то

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\exp\left[-\beta(J+N\mu)\right]}{z}dz. \tag{19}$$

Седловая точка определяется из условия обращения в нуль первой производной от функции, стоящей в показателе экспоненты подынтегрального выражения в (19) – $\partial(J+N\mu)/\partial z = 0$, откуда $N = -\partial J/\partial\mu$. Сравнивая последнее с определением $\langle N\rangle = -\partial J/\partial\mu$, видим, что в первом приближении $\langle N\rangle \simeq N$ и $Z_N = \exp\left[-\beta(J+\langle N\rangle\mu)\right] = \exp(-\beta F)$, где $F = J + \langle N\rangle\mu$.

Флуктуации энергии. Используя каноническое распределение, можно найти:

$$\langle E\rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta},\ D_2(E) = \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial\beta^2} = -\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta}.$$

Так как $\partial/\partial\beta = -kT^2\partial/\partial T$, то

$$D_2(E) = kT^2 C_V. \tag{20}$$

Формула (20) связывает флуктуации энергии с легко измеряемой величиной – теплоемкостью. Относительная флуктуация мала для систем с $N \gg 1$: поскольку $\langle E\rangle \sim N,\ C_V \sim N,$ то $\Delta_2(E) \sim 1/\sqrt{N} \to 0,$ при $N \to \infty$.

Флуктуации чисел заполнения в ферми– и бозе–системах. Вероятность того, что на уровне f находится n_f частиц, есть

$$P_{n_f} = \frac{1}{Z_f}\exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu)n_f\right].$$

Флуктуацию n_f можно выразить через производную от $\ln Z_f$:

$$D_2(n_f) = \left\langle {n_f}^2\right\rangle - \langle n_f\rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_f}{\partial(\beta\mu)^2}.$$

Так как $\partial \ln Z_f/\partial(\beta\mu) = \langle n_f\rangle$, то

$$D_2(n_f) = \frac{\partial\langle n_f\rangle}{\partial(\beta\mu)} = \langle n_f\rangle\left(1+\eta\langle n_f\rangle\right),\ (\eta = \pm 1).$$

И относительные флуктуации равны:

$$\Delta_2^{\text{Б}}(n_f) = \sqrt{1 + \langle n_f \rangle^{-1}}, \quad \Delta_2^{\Phi}(n_f) = \sqrt{1 - \langle n_f \rangle^{-1}}.$$

При $T \to 0$ поведение флуктуаций в ферми– и бозе–системах принципиально различно. В ферми–системах $\langle n_f \rangle \to 1$, поэтому флуктуации отсутствуют: $\Delta_2^{\Phi}(n_f) \to 0$. В бозе–системах флуктуации неограниченно возрастают: $D_2^{\text{Б}}(n_f) \sim \langle N \rangle^2$ и $\Delta_2^{\text{Б}}(n_f) \to 1$, что является признаком фазового перехода – бозе–конденсации, при которой заселенность основного состояния становится макроскопической.