

АНСАМБЛИ НА ГИБС И РАЗПРЕДЕЛЕНИЯ НА ФЕРМИ– ДИРАК И БОЗЕ–АЙНЩАЙН

ДИМИТЪР МЪРВАКОВ

*Катедра "Методика на обучението по физика"
Физически факултет, Софийски университет "Св. Климент Охридски"*

*Димитър Мърваков. АНСАМБЛИ НА ГИБС И РАЗПРЕДЕЛЕНИЯ НА ФЕРМИ–ДИРАК
И БОЗЕ–АЙНЩАЙН*

С помощта на статистическите ансамбли на Гибс (микрoканоничен, каноничен и голям каноничен) е направен последователен извод на разпределенията на Ферми–Дирак и Бозе–Айнщайн. Обърнато е специално внимание на направените основни приближения и на съответствията между получените резултати.

*Dimitar Marvakov. GIBBS ENSEMBLES AND FERMI-DIRAC AND BOSE-EINSTEIN
DISTRIBUTIONS*

The Gibbs statistical ensembles (microcanonical, canonical and grand canonical) have been used to derive Fermi–Dirac and Bose–Einstein distributions in a consistent approach. A special attention has been taken to the used approximations and to the correspondence of the obtained results.

Keywords: Gibbs statistical ensembles, quantum ideal gases, Fermi-Dirac distribution, Bose-Einstein distribution.

PACS numbers: 05.30.Ch, 05.30.-d, 71.10.Ca

За контакти: Димитър Мърваков, Катедра „Методика на обучението по физика“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. „Джеймс Баучер“ 5, 1164 София, тел.: +359 2 8161 884, E-mail: marvakov@phys.uni-sofia.bg

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Изучаването на статистическата физика като важна част от образованието на всеки съвременен специалист в областта на природните науки (физика, химия, биология) е свързано с придобиването на ключови компетентности по разбирането и приложението на статистическите ансамбли на Гибс – микроканоничен, каноничен и голям каноничен (вж. напр. [1,2]). Обикновено се установява еквивалентността на изброените ансамбли в термодинамична граница [1,3] и при приложенията като правило се използва само един от тях – най-често каноничният или големият каноничен ансамбъл. От друга страна, използването на различни ансамбли за решаването на една и съща задача дава възможност за ясното разбиране на преимуществата и трудностите при използването на определен ансамбъл.

В настоящата работа, методическа по характер, е разгледан изводът на разпределенията на Ферми–Дирак и на Бозе–Айнщайн, като последователно е проследено прилагането на всички изброени по-горе ансамбли. Този пример е избран, тъй като в учебната литература отсъства съвместното (чрез трите вида ансамбли) едновременно изложение на този въпрос. В класическите книги [1,2] е отредено място на приложението на микроканоничния и големия каноничен ансамбъл, като е пропуснато прилагането на каноничния ансамбъл, докато в [4] е разгледан само случаят на каноничен ансамбъл. В [5] е направен опит за съвместното използване на трите ансамбъла, но изводът чрез микроканоничния ансамбъл не е направен самостоятелно, а са използвани резултати от прилагането на другите два ансамбъла.

2. ИДЕАЛНИ ГАЗОВЕ

Най-простата система от N еднакви частици с маса m , които не взаимодействат помежду си, е пример за идеален газ. Механичното поведение на системата се описва с хамилтониан

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}$$

който не зависи от спина на частиците. Всяка частица може да се намира в индивидуално (едночастично) състояние, определено от набора квантови числа ξ , в което енергията на частицата е ε_ξ . Тогава енергията на идеалния газ се дава с израза

$$E_n = \sum_{\xi} \varepsilon_{\xi} n_{\xi},$$

където числата на запълване n_ξ определят броя на частиците в едночастично състояние ξ , а n задава набора квантови числа $\{n_\xi\}$, които описват микроскопичното състояние на газа. Еднаквите частици в природата са неразличими и се срещат само два различни типа – фермиони и бозони, които различаваме на микрониво по спина на частиците $s\hbar$. Фермионите са частици с полуцял спин: $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, а бозоните – частици с цял спин: $s = 0, 1, 2, \dots$. В идеалния ферми-газ възможните стойности на числата на запълване са $n_\xi = 0, 1$ (принцип на Паули), докато в идеалния бозе-газ възможните стойности на числата на запълване са $n_\xi = 0, 1, 2, \dots$ [1,2]. При високи температури и ниски плътности свойствата на идеалния ферми-газ и на идеалния бозе-газ не се различават и те се описват с така нареченото Болцманово приближение.

3. МИКРОКАНОНИЧЕН АНСАМБЪЛ [1,2]

Когато системата идеален газ е елемент от микроканоничен ансамбъл, тя се намира в равновесие при следните макроусловия:

$$E = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad N = \text{const},$$

където

$$E = \sum_{\xi} \varepsilon_{\xi} n_{\xi}, \quad N = \sum_{\xi} n_{\xi},$$

а енергиите на едночастичните състояния ε_{ξ} зависят от обема V и са постоянни величини. Тогава микросъстоянията на идеалния газ са определени от съвкупността $\{n_{\xi}\}$, която показва колко частици има във всяко едночастично състояние. В микроканоничния ансамбъл основна роля играе величината

$$\Omega(E, V, N) = \text{брой микросъстояния на системата с енергия } E,$$

чрез която по формулата на Болцман

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

се определя ентропията на газа ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K е константата на Болцман).

В равновесие ентропията има максимална стойност. За макроскопични системи енергетичните нива ε_{ξ} образуват практически континуум. Тогава можем да разделим енергетичния спектър на групи от нива, всяка от които съдържа съответно G_1, G_2, \dots, G_i състояния. Такава група от нива ще наричаме клетка, като средната енергия на клетката ще означим с ε_i , а числото на запълване на i -тата клетка – с N_i :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{G_i} \sum_{\xi^{(i)}} \varepsilon_{\xi^{(i)}}, \quad N_i = \sum_{\xi^{(i)}} n_{\xi^{(i)}}.$$

При формирането на клетките предполагаме, че за всяко i числото G_i е много голямо, но точната му стойност не е от значение. Тогава можем да запишем

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i, \quad N = \sum_i N_i. \quad (1)$$

Нека означим с Ω_i броя начини, по които N_i частици в i -тата клетка могат да бъдат разпределени по G_i състояния. При дадена конфигурация $\{N_i\}$ броят микросъстояния $W(\{N_i\})$ се дава с израза

$$W(\{N_i\}) = \prod_i \Omega_i, \quad (2)$$

тъй като размяната на частици между две клетки не води до ново състояние (частиците са неразличими). За да намерим пълния брой микросъстояния $\Omega(E, V, N)$ ще трябва да сумираме по всички съвместими с условията (1) конфигурации $\{N_i\}$, т.е.

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\{N_i\}} W(\{N_i\}). \quad (3)$$

Идеален ферми-газ. В този случай във всяко от квантовите състояния G_i може да се намира не повече от една частица. Броят на разпределенията на N_i частици по G_i състояния се дава с броя начини, по които от G_i предмета могат да бъдат избрани N_i предмета, т.е.

$$\Omega_i = \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!},$$

откъдето следва

$$W(\{N_i\}) = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!}.$$

При сумирането в (3) можем да се ограничим само с една конфигурация $\{\bar{N}_i\}$, която съответства на максималния член (вж. [1]). Той се получава в случая, когато $\bar{N}_i \sim G_i$ за всяко i , т.е. всичките \bar{N}_i са много големи числа. Следователно можем да запишем приближената формула

$$\Omega(E, V, N) \approx \prod_i \bar{\Omega}_i = \prod_i \frac{G_i!}{\bar{N}_i!(G_i - \bar{N}_i)!}.$$

Тогава имаме

та в равновесие при същите допълнителни условия (4), както при разпределението на Ферми–Дирак.

Можем да запишем ентропията на двата газа чрез обединения израз

$$S = -k \sum_i G_i [\bar{n}_i \ln \bar{n}_i \pm (1 \mp \bar{n}_i) \ln(1 \mp \bar{n}_i)], \quad (5)$$

където горният знак съответства на ферми-газ, а долният – на бозе-газ.

За да намерим равновесните разпределения \bar{n}_i , ще варираме средните числа на запълване, докато ентропията (5) достигне максимум при допълнителните условия (4). По метода на неопределените множители на Лагранж имаме

$$\delta(S + \alpha \sum_i G_i \bar{n}_i + \beta \sum_i G_i \varepsilon_i \bar{n}_i) = 0,$$

което е еквивалентно на

$$\sum_i G_i \left\{ \ln \bar{n}_i - \ln(1 \mp \bar{n}_i) - \frac{\alpha + \beta \varepsilon_i}{k} \right\} \delta \bar{n}_i = 0.$$

При произволно $\delta \bar{n}_i$ изразът в скобите трябва да е нула и получаваме

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)/k} \pm 1},$$

където горният знак дава разпределението на Ферми–Дирак, а долният – на Бозе–Айнщайн. Смыслът на неопределените множители може да бъде намерен по следния начин [2]. Тъй като

$$d(S + \alpha N + \beta E) = 0,$$

от сравняването на

$$dS = -\beta dE - \alpha dN$$

и основното термодинамичното равенство

$$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN$$

следва $\alpha = \mu/T$, $\beta = -(1/T)$, при което разпределенията придобиват стандартния си вид

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \pm 1}. \quad (6)$$

Следва да се отбележи, че използването само на главния член във формулата на Стирлинг води до пренебрегване на флукуациите на \bar{n}_i . Както е показано в [1], относителните флукуации на \bar{n}_i са величини много по-малки от единица.

4. КАНОНИЧЕН АНСАМБЪЛ [4,5]

Когато една макроскопична система е елемент от каноничен ансамбъл на Гибс, тя се намира в макроскопично състояние, определено от условията

$$T = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad N = \text{const}.$$

За идеален квантов газ микроскопичното състояние се определя от набора квантови числа $n \equiv \{n_\xi\}$, където n_ξ е числото на запълване на едночастичното състояние ξ . Връзката между статистика и термодинамика се дава от статистическата сума

$$Z(T, V, N) = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_{\{n_\xi\}} e^{-\frac{\sum_\xi \varepsilon_\xi n_\xi}{kT}},$$

като сумирането по n_ξ се извършва по тези стойности, за които е изпълнено условието

$$N = \sum_\xi n_\xi.$$

Можем да преминем към сумиране по всички възможни стойности на n_ξ , ако запишем

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{n_\xi\}} \delta_{N, \sum_\xi n_\xi} e^{-\frac{\sum_\xi \varepsilon_\xi n_\xi}{kT}} = \sum_{\{n_\xi\}} \delta_{N, \sum_\xi n_\xi} \prod_\xi e^{-\frac{\varepsilon_\xi}{kT} n_\xi},$$

където $\delta_{m,n} = 1$, ако $m = n$, и $\delta_{m,n} = 0$, ако $m \neq n$ (символ на Кроникер). Като използваме представянето

$$\delta_{m,n} = \frac{1}{2\pi i} \int_0^{2\pi i} e^{(m-n)\varphi} d\varphi, \quad (m \text{ и } n \text{ са цели числа})$$

за статистическата сума получаваме

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{\{n_\xi\}} \frac{1}{2\pi i} \int_0^{2\pi i} e^{N\varphi - \sum_\xi n_\xi \varphi} d\varphi \times e^{-\frac{\sum_\xi \varepsilon_\xi n_\xi}{kT}} = \sum_{\{n_\xi\}} \frac{1}{2\pi i} \int_0^{2\pi i} e^{N\varphi} \prod_\xi e^{-\frac{\varepsilon_\xi + \varphi kT}{kT} n_\xi} d\varphi \\ &= \frac{1}{2\pi i} \prod_\xi \int_0^{2\pi i} e^{N\varphi} \sum_{n_\xi} e^{-\frac{\varepsilon_\xi + \varphi kT}{kT} n_\xi} d\varphi = \frac{1}{2\pi i} \prod_\xi \int_0^{2\pi i} e^{N\varphi} \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_\xi + \varphi kT}{kT}} \right)^{\pm 1} d\varphi. \end{aligned}$$

Тук е извършено сумиране по всички възможни стойности на n_ξ , като $n_\xi = 0, 1$ за ферми-газ (горният знак), докато в идеалния бозе-газ възможните стойности на числата на запълване са $n_\xi = 0, 1, 2, \dots$ (долният знак). От друга страна, имаме

$$\begin{aligned} \prod_{\xi} \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi kT}{kT}} \right)^{\pm 1} &= \prod_{\xi} \exp \left[\pm \ln \left(1 \pm \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi kT}{kT} \right) \right) \right] \\ &= \exp \left[\pm \sum_{\xi} \ln \left(1 \pm \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi kT}{kT} \right) \right) \right] \end{aligned}$$

и статистическата сума се записва във вида

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{2\pi i} \int_0^{2\pi i} e^{Nw(\varphi, N)} d\varphi, \quad (7)$$

като

$$w(\varphi, N) = \varphi \pm \frac{1}{N} \sum_{\xi} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi kT}{kT}} \right).$$

Тъй като $N \sim N_{\Lambda}$ е много голямо число, можем да оценим статистическата сума по следния начин. Понеже подинтегралната функция в (7) е аналитична, можем да деформираме контура на интегриране в посока на преминаване през стационарната точка φ_0 на функцията на комплексна променлива $w(z, N)$ в направление на най-стръмното „изкачване“ и най-стръмното „спускане“ [5]. Тогава можем да заменим подинтегралната функция $w(z, N) \approx w(\varphi_0, N)$, където φ_0 съответства на седлова точка и се определя от условието

$$w'(\varphi_0, N) = 1 \pm \frac{1}{N} \sum_{\xi} \frac{\pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} (-1)}{1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}}} = 1 - \frac{1}{N} \sum_{\xi} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} \pm 1} = 0,$$

при което имаме

$$N = \sum_{\xi} \bar{n}_{\xi} = \sum_{\xi} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} \pm 1}, \quad \bar{n}_{\xi} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} \pm 1}.$$

Използваното приближение при оценка на (7) е свързано с пренебрегването на флуктуациите на енергията, т.е. на \bar{n}_{ξ} в каноничния ансамбъл. Тогава можем да запишем

$$Z(T, V, N) \approx e^{Nw(\varphi_0, N)},$$

при което свободната енергия се дава с израза

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT w(\varphi_0, N) =$$

$$= -NkT \left[\varphi_0 \pm \frac{1}{N} \sum_{\xi} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} \right) \right].$$

За да определим стойността на параметъра φ_0 , нека пресметнем химичния потенциал на квантовия газ по формулата

$$\begin{aligned} \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} &= -kT \left[\varphi_0 \pm \frac{1}{N} \sum_{\xi} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} \right) \right] \\ &- \left[\pm \frac{kT}{N} \sum_{\xi} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_{\xi} + \varphi_0 kT}{kT}} \right) \right] = -kT \varphi_0, \end{aligned}$$

откъдето следва $\varphi_0 = -\mu/kT$. Тогава за разпределенията на Ферми–Дирак и на Бозе–Айнщайн получаваме (6), т.е.

$$\bar{n}_{\xi} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\xi} - \mu}{kT}} \pm 1}.$$

5. ГОЛЯМ КАНОНИЧЕН АНСАМБЪЛ [1,2,5]

Когато идеалният квантов газ е елемент от големия каноничен ансамбъл, той се намира в макроскопично състояние, определено от условията

$$T = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad \mu = \text{const}.$$

Микроскопичното състояние на газа при N на брой частици се задава с набора квантови числа n , който зависи от N . По такъв начин микросъстоянието на газа се определя от съвкупността nN . В този случай енергията на микросъстоянието на газа е

$$E_{nN} = \sum_{\xi} \varepsilon_{\xi} n_{\xi}, \quad \text{като} \quad N = \sum_{\xi} n_{\xi}.$$

В големия каноничен ансамбъл основна роля има голямата статистическа сума

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\frac{E_{nN} - \mu N}{kT}},$$

където съвкупността $n \equiv \{n_{\xi}\}$ включва всички числа на запълване на едночастичните състояния. Сумирането по n се извършва не по всички възможни

стойности на n_ξ , а само по тези, които удовлетворяват условието

$$N = \sum_{\xi} n_{\xi}.$$

В голямата статистическа сума може да се въведе сумиране по всички възможни стойности на n_ξ , ако включим символ на Кроникер $\delta_{N, \sum_{\xi} n_{\xi}}$, при което имаме

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{\xi}\}} \delta_{N, \sum_{\xi} n_{\xi}} e^{-\frac{E_{nN} - \mu N}{kT}}.$$

Тогава можем да разменим реда на сумиране

$$\begin{aligned} Q(T, V, \mu) &= \sum_{\{n_{\xi}\}} \sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N, \sum_{\xi} n_{\xi}} e^{-\frac{E_{nN} - \mu N}{kT}} = \sum_{\{n_{\xi}\}} e^{-\frac{\sum_{\xi} (\epsilon_{\xi} - \mu) n_{\xi}}{kT}} = \sum_{\{n_{\xi}\}} \prod_{\xi} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_{\xi}}{kT}} \right)^{n_{\xi}} \\ &= \prod_{\xi} \sum_{n_{\xi}} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_{\xi}}{kT}} \right)^{n_{\xi}}. \end{aligned}$$

В идеалния ферми-газ възможните стойности на числата на запълване са $n_{\xi} = 0, 1$, докато в идеалния бозе-газ възможните стойности на числата на запълване са $n_{\xi} = 0, 1, 2, \dots$. Като извършим сумирането по n_{ξ} , намираме

$$Q(T, V, \mu) = \prod_{\xi} \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon_{\xi}}{kT}} \right)^{\pm 1},$$

откъдето за Ω -потенциала получаваме

$$\Omega = -kT \ln Q = \mp kT \sum_{\xi} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon_{\xi}}{kT}} \right),$$

като горният знак се отнася за ферми-газ, а долният – за бозе-газ. От термодинамичното равенство

$$d\Omega = -SdT - pdV - \bar{N}d\mu$$

за средния брой частици \bar{N}_i следва

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\xi} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\xi} - \mu}{kT}} \pm 1} = \sum_{\xi} \bar{n}_{\xi},$$

откъдето получаваме разпределения на Ферми–Дирак и на Бозе–Айнщайн. Трябва да се отбележи, че в големия каноничен ансамбъл отсъстват флуктуации на \bar{n}_i , тъй като температурата T и химичният потенциал μ са фиксирани.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящата работа е направено последователно разглеждане на извода на разпределения на Ферми–Дирак и Бозе–Айнщайн в рамките на стандартните статистически ансамбли на Гибс – микроканоничен, каноничен, голям каноничен. Показано е, че използването на различните ансамбли води до един и същ резултат в термодинамична граница, като еквивалентността на асимптотиките се дължи на използването на приближението на максималния член в сумата по състоянията и главния член във формулата на Стьърлинг в микроканоничния ансамбъл, както и приближението на седловата точка при оценката на статистическата сума в каноничния ансамбъл. Приведените изводи са апробирани на лекции със част от студентите във Физическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски“.

Благодарности. Настоящата работа беше осъществена с подкрепата на фонд “Научни изследвания” на Софийски университет, договор 069/2012.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Huang, K. Statistical Mechanics. New York–London, John Wiley & Sons, 1963.
- [2] Ландау, Л. Д., Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, ч. I. Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2002.
- [3] Зубарев, Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. Москва, Наука, 1971.
- [4] Леонтович, М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Москва, Наука, 1983.
- [5] Квасников, И. А. Статистическая физика. Москва, Едиториал УРСС, 2002, с. 99.