УДК 53:519.2

К ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОГО БОЗЕ-ГАЗА

В. П. Макаров

Показано, что распределение Бозе–Эйнштейна не применимо к идеальному бозе-газу с заданным числом частиц при температуре ниже и в малой окрестности некоторой критической температуры, при которой половина всех частиц находится в основном состоянии.

Большое каноническое распределение. Статистику идеального газа можно получить из общей формулы большого канонического распределения Гиббса (см. [1], §37). Введем следующие обозначения: $n_k = 0, 1, 2...$ – число частиц в состоянии (или число заполнения состояния) $k = 0, 1, 2, ...$ с энергией ϵ_k, энергию будем отсчитывать от основного уровня, так что $\epsilon_0 = 0$ и $\epsilon_k > 0$, $(k \neq 0)$; W_{n_k} – вероятность того, что в k-м состоянии n_k частиц; μ – химический потенциал газа, T – температура, измеряемая в единицах энергии, и Ω_k – термодинамический потенциал совокупности частиц в k-м состоянии;

$$q_k = \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{T}\right),\ z_k = q_k z,\ z = \exp\left(\frac{\mu}{T}\right), \tag{1}$$

так что $q_0 = 1$, $z_0 = z$ и $q_k < 1$ для $k \neq 0$. Тогда

$$W_{n_k} = \exp\left(\frac{\Omega_k}{T}\right) z_k^{n_k}. \tag{2}$$

Ω_k находится из условия нормировки для вероятностей, а μ, если число N частиц в газе задано, из условия

$$\sum_k \bar{n}_k = N, \tag{3}$$

где $\bar{n}_k$ – среднее число заполнения k-го состояния; если же число N не задано, то $\mu = 0$. При этом равенство (3) определяет среднее число частиц (см. [1], §63).

Для бозе-газа числа заполнения никак не ограничиваются (в независимости от того, задано N или нет) и из (2) и условия нормировки для W_{n_k} получается (см. [1], §54)

$$W_{n_k} = (1 - z_k) z_k^{n_k}, \ (n_k = 0, 1, 2, ...). \tag{4}$$

Отсюда можно получить распределение Бозе–Эйнштейна [2, 3], см. также [1], §54:

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} n_k W_{n_k} = \frac{z_k}{1 - z_k}. \tag{5}$$

Для бозе-газа с заданным N из (3) и (5) следует [3], [1], §54:

$$\mu < 0. \tag{6}$$

Используя (4), можно вычислить средний квадрат флуктуации числа бозе-частиц в k-м состоянии [3], [1], §113:

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \langle (n_k - \bar{n}_k)^2 \rangle = \langle n_k^2 \rangle - \bar{n}_k^2 = \bar{n}_k (1 + \bar{n}_k). \tag{7}$$

Из (4), (5) и (7) видно, что при $T \to 0$ ни одна из частиц не находится в возбужденных состояниях (причем – достоверно, без флуктуаций), а из (3) следует тогда, что $\bar{n}_0 = N$ – в среднем все частицы в основном состоянии, но (см. (7)) $\langle (\Delta n_0)^2 \rangle = N(N+1)$. В связи с этой аномальной флуктуацией уже введен термин "флуктуационная катастрофа" (см. [4, 5] и цитированные там работы). Чтобы найти W_{n_0} (4) при $T \to 0$, заметим, что при любой температуре

$$z = \frac{\bar{n}_0}{\bar{n}_0 + 1}, \ \mu = -T \ln \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_0}\right), \ W_{n_0} = \frac{1}{\bar{n}_0} \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_0}\right)^{-(n_0+1)}. \tag{8}$$

Отсюда, пренебрегая членами более высокого порядка малости, имеем:

$$z = 1 - \frac{1}{\bar{n}_0}, \ \mu = -\frac{T}{\bar{n}_0}, \ W_{n_0} = \frac{1}{\bar{n}_0} \exp\left(-\frac{n_0}{\bar{n}_0}\right), \ (\bar{n}_0 \gg 1). \tag{9}$$

При $T \to 0$

$$\bar{n}_0 = N, \ z = 1 - \frac{1}{N}, \ \mu = -\frac{T}{N}, \ W_{n_0} = \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{n_0}{N}\right), \tag{10}$$

$$\langle (\Delta n_0)^2 \rangle = N^2, \ \sqrt{\langle (\Delta n_0)^2 \rangle} / \bar{n}_0 = 1, \ (N \gg 1).$$

Каноническое распределение. По смыслу большого канонического распределения предполагается, что рассматриваемая система (газ с заданным числом частиц) находится в контакте с неким резервуаром, обладающим большой теплоемкостью и большим числом частиц, с которым система (газ) обменивается энергией и частицами. Очевидно, что реальная ситуация с газом, в котором число частиц задано, соответствует скорее каноническое, чем большое каноническое, распределение Гиббса. Для сокращения записи обозначим совокупность чисел заполнения всех состояний через $\{n\}$: $\{n\} = n_0, n_1, n_2, \ldots$. В каноническом распределении вероятность того, что n_0 частиц в основном состоянии, n_1 частиц в 1-ом состоянии и т.д. (см. [1], §31)

$$W_{\{n\}} = \exp\left(\frac{F}{T}\right) q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots \delta_{nN}, \tag{11}$$

где в отличие от (3)

$$n = \sum_k n_k, \tag{12}$$

F – свободная энергия Гельмгольца

$$F = -T \ln Z, \tag{13}$$

статистическая сумма

$$Z = \sum_{\{n\}} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots \delta_{nN}; \tag{14}$$

(13) и (14) – следствие условия нормировки

$$\sum_{\{n\}} W_{\{n\}} = 1. \tag{15}$$

Из (11), (13) и (14) следует, что средние числа заполнения можно найти, если известна z (см., например, [6], §§51, 52):

$$\bar{n}_k^{(кан)} = \sum_{\{n\}} n_k W_{\{n\}} = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k}; (k \neq 0); \tag{16}$$
$$\bar{n}_0^{(кан)} = \sum_{\{n\}} n_0 W_{\{n\}} = N - \sum_{k \neq 0} \bar{n}_k^{(кан)}.$$

Химический потенциал (см. [1], §24)

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,\{\epsilon\}} = -T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{\{q\}}. \tag{17}$$

Результаты, которые получаются из обоих распределений, наиболее сильно различаются при $T \to 0$. Из (14), (13), (11) и (16) следует:

$$Z = 1,\ F/T = 0,\ W_{\{n\}} = \delta_{n_0 N}\delta_{n_1 0}\delta_{n_2 0}\ldots;\ \bar{n}_k^{(кан)} = N\delta_{k0}; \tag{18}$$

т.е. при $T \to 0$ все частицы находятся в основном состоянии, причем достоверно (без флуктуаций во всех, включая основное, состояниях) – впечатляющее отличие от результата (10).

Расчеты [4, 5] показывают, что функция $W_{n_0}^{(кан)}$ в каноническом распределении при достаточно низкой T является гауссовой с максимумом при $n_0 = \bar{n}_0$, который при $T \to 0$ приближается к $\bar{n}_0 = N$.

Средние числа заполнения не являются термодинамическими величинами и поэтому не обязательно совпадают в обоих – каноническом и большом каноническом – распределениях, т.е., вообще говоря, $\bar{n}_k^{(кан)}$ (16) могут отличаться от $\bar{n}_k$ (5).

Представляется интересным получить формулу для $\bar{n}_k^{(кан)}$ в каноническом распределении (исходя из (11) – (17)). Такое исследование проведено в [6]; однако, как будет далее показано, ответ, который получен в [6], – $\bar{n}_k^{(кан)}$ в каноническом распределении (асимптотически при $N \to \infty$) совпадает с распределением Бозе–Эйнштейна, – является ошибочным.

Новое распределение для бозе-газа с заданным числом частиц. Желание избавиться от "флуктуационной катастрофы" побудило меня исследовать такой вопрос: что будет, если ограничить числа заполнения n_k числом N? Итак, будем исходить из того, что в любом k-м одночастичном состоянии бозе-газа может быть произвольное число частиц, но не больше полного числа частиц, имеющихся в газе. Очевидно, что это будет распределение, отличающееся от распределения Бозе–Эйнштейна; величины относящиеся к этому новому распределению, я буду снабжать значком ($\sim$) сверху.

Таким образом принимается, что (ср. с (1) – (2))

$$\tilde{W}_{n_k} = A_k \tilde{z}_k^{n_k} \text{для } n_k \leq N \text{ и } \tilde{W}_{n_k} = 0 \text{ для } n_k > N; \tag{19}$$
$$\tilde{z}_k = q_k \tilde{z},\ \tilde{z} = \exp(\tilde{\mu}/T).$$

Из условия

$$\sum_{n_k} \tilde{W}_{n_k} = 1 \tag{20}$$

находим

$$A_k = \frac{1 - \tilde{z}_k}{1 - \tilde{z}_k^{N+1}}, \tag{21}$$

после чего (19) приводится к окончательному виду:

$$\tilde{W}_{n_k} = \frac{1-\tilde{z}_k}{1-\tilde{z}_k^{N+1}}\tilde{z}_k^{n_k}\,\text{для}\,n_k \le N\,\text{и}\,\tilde{W}_{n_k} = 0\,\text{для}\,n_k > N. \tag{22}$$

Зная $\tilde{W}_{n_k}$, находим:

$$\tilde{\bar{n}}_k = \sum_{n_k} n_k \tilde{W}_{n_k} = \frac{\tilde{z}_k}{1-\tilde{z}_k}\frac{1-(N+1)\tilde{z}_k^N + N\tilde{z}_k^{N+1}}{1-\tilde{z}_k^{N+1}}; \tag{23}$$

$$\langle(\Delta\tilde{n}_k)^2\rangle = \langle\tilde{n}_k^2\rangle - \tilde{\bar{n}}_k^2 = \sum_{n_k} n_k^2 \tilde{W}_{n_k} - \tilde{\bar{n}}_k^2 = \frac{\tilde{z}_k}{(1-\tilde{z}_k)^2}\times$$

$$\times\frac{1-(N+1)^2\tilde{z}_k^N + 2N(N+2)\tilde{z}_k^{N+1} - (N+1)^2\tilde{z}_k^{N+2} + \tilde{z}_k^{2(N+1)}}{(1-\tilde{z}_k^{N+1})^2}.$$

Ограничение на $\tilde{\mu}$ пока, очевидно, отсутствует. Может ли $\tilde{\mu}$, сделавшись не отрицательным, сравняться с энергией ϵ_k некоторого состояния k? Если при некоторой $T = \tilde{T}_k$ $\tilde{\mu}(\tilde{T}_k) = \epsilon_k$, то соответствующий параметр $\tilde{z}_k(\tilde{T}_k) = 1$; раскрывая в (23) неопределенность, получим, что $\tilde{\bar{n}}_k(\tilde{T}_k) = N/2$. Если это состояние – возбужденное, то $\tilde{\bar{n}}_0(\tilde{T}_k) > N/2$ и $\tilde{\bar{n}}_0(\tilde{T}_k) + \tilde{\bar{n}}_k(\tilde{T}_k) > N$ – в противоречии со следующим равенством (сравни с (3)).

$$\sum_k \tilde{\bar{n}}_k = N. \tag{24}$$

Следовательно: $\tilde{\mu}(T) < \epsilon_1$. "Критическая температура" $\tilde{T}_0$ – по определению, такая температура, при которой $\tilde{\mu}$ строго обращается в нуль; оказывается, что при $T = \tilde{T}_0$ в основном состоянии – половина всех частиц, так что найти $\tilde{T}_0$ можно, решая следующее уравнение:

$$\tilde{\mu}(\tilde{T}_0) = 0,\ \tilde{\bar{n}}_0(\tilde{T}_0) = \frac{N}{2}, \sum_{k\ne 0}\tilde{\bar{n}}_k(\tilde{T}_0) = \frac{N}{2}. \tag{25}$$

Из ограничения на $\tilde{\mu}(T)$ (см. (25)) следует, что параметры $\tilde{z}_k < 1$, $(k \ne 0)$. Поэтому при достаточно большом числе частиц $N \gg 1$ (22) – (23) приводятся к следующему виду:

$$\tilde{W}_{n_k} = 0,\ (n_k > N);\ \tilde{W}_{n_k} = (1-\tilde{z}_k)\tilde{z}_k^{n_k},\ (n_k \le N,\ k \ne 0);$$

$$\tilde{W}_{n_0} = \frac{1-\tilde{z}}{1-\tilde{z}^{N+1}}\tilde{z}^{n_0},\ (n_0 \le N); \tag{26}$$

$$\tilde{\bar{n}}_k = \frac{\tilde{z}_k}{1-\tilde{z}_k}, (k \neq 0); \; \tilde{\bar{n}}_0 = \frac{\tilde{z}}{1-\tilde{z}} \frac{1-(N+1)\tilde{z}^N + N\tilde{z}^{N+1}}{1-\tilde{z}^{N+1}}; \tag{27}$$

$$\langle(\Delta\tilde{n}_k)^2\rangle = \frac{\tilde{z}_k}{(1-\tilde{z}_k)^2}, (k \neq 0); \; \langle(\Delta\tilde{n}_0)^2\rangle = \frac{\tilde{z}}{(1-\tilde{z})^2}\times$$

$$\times \frac{1-(N+1)^2\tilde{z}^N + 2N(N+2)\tilde{z}^{N+1} - (N+1)^2\tilde{z}^{N+2} + \tilde{z}^{2(N+1)}}{(1-\tilde{z}^{N+1})^2}. \tag{28}$$

Уравнение в (25) приводится к виду

$$\sum_{k\neq 0} \frac{q_k(\tilde{T}_0)}{1-q_k(\tilde{T}_0)} = \frac{N}{2}. \tag{29}$$

Таким образом, при $T > \tilde{T}_0$, кроме малой окрестности вблизи $\tilde{T}_0$, новое распределение ($\tilde{\bar{n}}_k$ и $\langle(\Delta\tilde{n}_k)^2\rangle$) совпадает с распределением Бозе–Эйнштейна (5), (7) (и $\tilde{\mu} = \mu$). Но в малой окрестности $\tilde{T}_0$ и при всех $T < \tilde{T}_0$ результаты существенно различаются.

При $T = \tilde{T}_0$ из (26) – (28) получаем (раскрывая неопределенности):

$$\tilde{W}_{n_0} = 0, (n_0 > N); \; \tilde{W}_{n_0} = \frac{1}{N}, (n_0 \leq N); \; \tilde{\bar{n}}_0 = \frac{N}{2};$$

$$\langle(\Delta\tilde{n}_0)^2\rangle = N^2/12, \; \sqrt{\langle(\Delta\tilde{n}_0)^2\rangle}/\tilde{\bar{n}}_0 = 1/\sqrt{3}, \; (T = \tilde{T}_0). \tag{30}$$

В пределе $T \to 0$ (когда $\tilde{z} \to \infty$) из (26) – (28) следует:

$$\tilde{W}_{n_0} = \delta_{n_0 N}, \; \tilde{\bar{n}}_0 = N, \; \langle(\Delta\tilde{n}_0)^2\rangle = 0, \; (T \to 0). \tag{31}$$

Эти результаты радикально отличаются от (10).

Заметим, что флуктуация $\sqrt{\langle(\Delta\tilde{n}_0)^2\rangle}$, равная нулю при $T = 0$ и $T \to \infty$, имеет максимум при $T = \tilde{T}_0$.

Каноническое распределение в пределе большого числа частиц. Следуя [6], §§ 51, 52, заменим δ-символ в (14) соответствующим интегралом:

$$\delta_{nN} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(n-N)\varphi} d\varphi. \tag{32}$$

Тогда

$$Z = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{iN\varphi} \prod_k \frac{1-(q_k e^{i\varphi})^{N+1}}{1-q_k e^{i\varphi}} d\varphi, \tag{33}$$

и учитывая, что для всех $k \neq 0, q_k < 1$, при достаточно большом $N \gg 1$ статистическую сумму (33) можно записать в виде:

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(Nv(\varphi)) d\varphi, \tag{34}$$

$$v(\varphi) = -i\varphi - \frac{1}{N} \left\{ \sum_{k \neq 0} \ln\left(1 - q_k e^{i\varphi}\right) + \ln \frac{1 - e^{i\varphi}}{1 - e^{i(N+1)\varphi}} \right\}. \tag{35}$$

Асимптотически при $N \to \infty$ имеем (см. [6], §§ 51, 52):

$$\ln Z = Nv(\varphi_0), \tag{36}$$

где φ_0 – корень уравнения $dv/d\varphi = 0$:

$$e^{i\varphi_0} \left\{ \sum_{k \neq 0} \frac{q_k}{1 - q_k e^{i\varphi_0}} + \frac{1 - (N+1)e^{iN\varphi_0} + Ne^{i(N+1)\varphi_0}}{(1 - e^{i\varphi_0})(1 - e^{i(N+1)\varphi})} \right\} = N. \tag{37}$$

По формуле (16), используя последовательно (36), (35) и (37), получаем:

$$\bar{n}_k^{(кан)} = \tilde{\bar{n}}_k, \; \tilde{\mu} = iT\varphi_0, \tag{38}$$

т.е. оказывается, что каноническое распределение (асимптотически при $N \to \infty$) дает для средних чисел заполнения результат (27), полученный ранее "волюнтаристским" способом.

Параметр φ_0 (или "квазипотенциал" $\tilde{\mu}$) связан, разумеется, с химическим потенциалом μ. По формуле (17), используя последовательно (36), (35), (37) и (38), находим, что

$$\mu = \frac{\tilde{\mu}}{1 - \exp\left(\frac{N\tilde{\mu}}{T}\right)}; \tag{39}$$

неравенство (6), как и должно быть, выполняется. При $T > \tilde{T}_0 \; \tilde{\mu}(T) < 0$ и, за исключением малой окрестности $\tilde{T}_0$, $\mu = \tilde{\mu}$ – в согласии с тем, что в этой области температур наше распределение совпадает с распределением Бозе–Эйнштейна. При $T = \tilde{T}_0 \; \tilde{\mu}(\tilde{T}_0) = 0$, и из (39) следует, что $\mu(\tilde{T}_0) = -\tilde{T}_0/N$; из (5) и (7) при $T = \tilde{T}_0$ получается: $\bar{n}_0 = N$, $\langle(\Delta n_0)^2\rangle = \bar{n}_0^2$ – результат, заметно отличающийся от (30). При $T \to 0 \; \tilde{\mu}(T) \to \tilde{\mu}_0 < \epsilon_1$, $(\tilde{\mu} > 0)$ (см. (25)) и из (39) следует, что

$$\mu(T) = -\tilde{\mu}_0 \exp\left(-\frac{N\tilde{\mu}_0}{T}\right), \ (T \to 0). \tag{40}$$

Вид функции $\mu(T)$ (40) при $T \to 0$ существенно отличается от того (см. (10)), который следует из теории Бозе–Эйнштейна.

Заключение. То, что каноническое и большое каноническое распределения приводят к различным формулам для флуктуаций, очевидно. Оказывается, что и формулы для средних чисел заполнения в обоих распределениях отличаются друг от друга. Показано, что формулы теории Бозе–Эйнштейна не применимы к газу с заданным числом частиц при температуре в окрестности и ниже некоторой температуры T_0, при которой число частиц в основном состоянии ("конденсате") равно половине полного числа частиц в газе. Замечу, что на неприменимость своих формул к очень низким температурам указывал сам Эйнштейн в первой работе по квантовой теории одноатомного идеального газа [3].

Я благодарю проф. А. А. Рухадзе и участников руководимого им семинара за полезное для меня обсуждение этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., Наука, 1976.

[2] Bose S. N. Z. Phys., **26**, 178 (1924).

[3] Einstein A. S.B. Preuss Akad. Wiss., **22**, 261 (1924); **23**, 3 (1925); **23**, 18 (1925). Эйнштейн А. Собрание научных трудов, **3**, статьи 60 – 64, М., Наука, 1966.

[4] Balazs N. L. and Bergeman T. Phys. Rev. A, **58**, 2359 (1998).

[5] Алексеев В. А. Квантовая электроника, **31**, 16 (2001).

[6] Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М., Наука, 1983.

Институт общей физики РАН Поступила в редакцию 4 апреля 2001 г.