

О статистической термодинамике квантовых газов

В.Б. Бобров

Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, г. Москва, 125412, Россия

Национальный исследовательский университет «МЭИ»

ул. Красноказарменная, 14, г. Москва, 111250, Россия

E-mail: vic5907@mail.ru

Статья поступила в редакцию 2 августа 2018 г., опубликована онлайн 26 ноября 2018 г.

На основе большого канонического распределения Гиббса с использованием теоремы вириала и уравнений движения для функций Грина показано, что термодинамические функции однокомпонентного квантового газа однозначно определяются двухчастичной функцией Грина вне рамок теории возмущений. Сформулировано термодинамическое условие самосогласования, позволяющее осуществить выбор приближенных выражений для двухчастичной функции Грина.

Ключевые слова: квантовые газы, статистическая термодинамика, теорема вириала, температурные функции Грина.

В последнее время все большее внимание уделяется теоретическим исследованиям квантовых газов, что обусловлено экспериментальными достижениями в области сверхнизких температур (см. [1–5] и цитированную там литературу). Основой для таких исследований при рассмотрении термодинамических свойств являются методы квантовой теории поля и соответствующей диаграммной техники теории возмущений по межчастичному взаимодействию с использованием температурных функций Грина (ФГ) (см., например, [6,7]). При этом термодинамический потенциал для пространственно однородной и изотропной однокомпонентной системы представляет собой функционал одночастичной ФГ. На этой основе может быть построена динамическая вариационная процедура Латтинжера–Ворда [8] и Каданова–Бейма [9]. Однако явный вид подобных функционалов представляет собой бесконечный функциональный ряд теории возмущений по межчастичному взаимодействию, поэтому особое значение приобретают точные соотношения между ФГ и термодинамическим потенциалом квантового газа вне рамок теории возмущений (см. подробнее [10–12]). В свою очередь, для разрешения традиционной проблемы «обрыва» функциональных рядов теории возмущений необходима некоторая процедура для последовательного приближенного вычисления как ФГ, так и термодинамических функций квантового газа.

Рассмотрим пространственно однородный и изотропный квантовый газ, состоящий из точечных час-

тиц с массой m и спином s , который занимает объем V и характеризуется гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_p \varepsilon_0(p) \hat{a}_p^+ \hat{a}_p + \frac{1}{2V} \sum_{p,k,q} v(q) \hat{a}_p^+ \hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_0(p) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m},$$

где \hat{a}_p^+ и \hat{a}_p — соответственно операторы рождения и уничтожения частиц в состоянии, которое характеризуется импульсом $\hbar \mathbf{p}$ и проекцией спина $\sigma_1, \sigma_1, \sigma_2 = -s, -s+1, \dots, s-1, s; s$ — спин частиц, $p \equiv (\mathbf{p}, \sigma_1)$, $k \equiv (\mathbf{k}, \sigma_2)$, $q \equiv \mathbf{q}$, $v(q) = \int \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \varphi(|\mathbf{r}|) d^3r$, $\varphi(|\mathbf{r}|)$ — центральный парный короткодействующий потенциал взаимодействия между частицами, который считается заданным.

Термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu)$ для квантового газа, находящегося в объеме V при температуре T (в энергетических единицах) с химическим потенциалом μ , равен

$$\Omega(V, T, \mu) = -T \ln \text{Tr} \exp\left(-(\hat{H} - \mu \hat{N})/T\right), \quad (2)$$

где $\hat{N} = \sum_p \hat{a}_p^+ \hat{a}_p$ — оператор полного числа частиц в рассматриваемой системе.

При этом соотношение (2) имеет смысл только после перехода к термодинамическому пределу $\text{Lim}_T: V \rightarrow \infty, \langle \hat{N} \rangle \rightarrow \infty, \bar{n} = \langle \hat{N} \rangle / V = \text{const}$, где угловые

скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с большим каноническим распределением Гиббса и независимыми переменными T и μ [13]. Поэтому соотношение (2) следует рассматривать в виде

$$P(T, \mu) = -\text{Lim}_T \Omega(V, T, \mu) / V, \quad (3)$$

где $P(T, \mu)$ — давление в квантовом газе, который характеризуется средней плотностью числа частиц \bar{n} . С другой стороны, согласно теореме вириала, которая имеет место для любого из распределений Гиббса (см. [13,14] и цитированную там литературу), справедливо равенство

$$P(T, \mu) = \frac{2\langle k \rangle_V}{3} - \text{Lim}_T \frac{\langle \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \varphi(|\mathbf{r}|) \rangle}{3V}, \quad (4)$$

где $\langle k \rangle_V$ — средняя кинетическая энергия рассматриваемой системы, приходящаяся на единицу занимаемого ею объема V ,

$$\langle k \rangle_V = \text{Lim}_T \frac{1}{V} \sum_p \varepsilon_0(p) f(p), \quad f(p) = \langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_p \rangle, \quad (5)$$

$f(p)$ — точная одночастичная функция распределения по импульсам, которая в приближении идеального газа соответствует распределениям Бозе–Эйнштейна или Ферми–Дирака, а величина $\langle \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \varphi(|\mathbf{r}|) \rangle$ является вириалом для потенциальной энергии,

$$\text{Lim}_T \frac{1}{V} \langle \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \varphi(|\mathbf{r}|) \rangle = \frac{1}{2} \bar{n}^2 \int d^3 r (\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \varphi(r)) g_2(r). \quad (6)$$

Здесь $g_2(r)$ — точная парная корреляционная функция, которая удовлетворяет принципу ослабления корреляций: $\lim_{r \rightarrow \infty} g_2(r) = 0$. При этом функция $g_2(r)$ однозначно связана со статическим структурным фактором, непосредственно измеряемым в экспериментах по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей [15],

$$S(q) = 1 + \bar{n} \int d^3 r \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \{g_2(r) - 1\}, \quad (7)$$

$$\bar{n} S(q) = \text{Lim}_T V^{-1} \langle \delta \hat{n}_{\mathbf{q}} \delta \hat{n}_{-\mathbf{q}} \rangle, \quad \delta \hat{n}_{\mathbf{q}} = \sum_k \hat{a}_{k-\mathbf{q}}^+ \hat{a}_k - \langle \hat{N} \rangle \delta_{\mathbf{q},0}. \quad (8)$$

Из (4)–(8) непосредственно следует, что давление в квантовом газе определяется соотношением

$$P(T, \mu) = \frac{2\langle k \rangle_V}{3} + \frac{1}{2} \bar{n}^2 v(0) + \frac{\bar{n}}{6} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} [3v(q) + (\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} v(q))] (S(q) - 1). \quad (9)$$

Здесь учтено, что $\lim_{q \rightarrow \infty} S(q) = 1$ (см. (7)). Кроме того,

$$\bar{n}(T, \mu) = \text{Lim}_T \frac{1}{V} \sum_p f(p). \quad (10)$$

Обратим внимание, что термодинамический предельный переход в форме

$$\text{Lim}_T V^{-1} \sum_p \rightarrow \sum_{\sigma} \int d^3 p / (2\pi)^3$$

имеет место только для нормальных систем (см. [16,17] и цитированную там литературу).

В свою очередь, удельная средняя (внутренняя) энергия $\varepsilon_V = \text{Lim}_T \langle \hat{H} \rangle / V$, приходящаяся на единицу объема, согласно (1), (5), равна (см., например, [18])

$$\varepsilon_V = \langle k \rangle_V + \frac{1}{2} \bar{n}^2 v(0) + \frac{1}{2} \bar{n} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} v(q) (S(q) - 1). \quad (11)$$

Учтем далее основное термодинамическое равенство [18], которое после перехода к термодинамическому пределу можно использовать для вычисления энтропии квантового газа S , а именно

$$T s_V(T, \mu) = \varepsilon_V + P - \mu \bar{n}, \quad (12)$$

где $s_V = \text{Lim}_T S / V$ — удельная энтропия, приходящаяся на единицу объема.

В результате с учетом (9)–(12) приходим к выводу, что термодинамические функции квантового газа полностью определяются одночастичной функцией распределения $f(p)$ (5) и статическим структурным фактором $S(q)$ (7), (8) при использовании большого канонического распределения Гиббса. Таким образом, возникает необходимость самосогласованного вычисления функций $f(p)$ и $S(q)$.

С этой целью учтем, что термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu)$ является функционалом одночастичной ФГ (ОФГ) $g(\hat{a}_p, \hat{a}_p^+; i\omega_n)$: $\Omega = \Omega[g]$ [8–11]. Здесь и далее

$$g(\hat{A}, \hat{B}; i\omega_n) \equiv -\frac{1}{2} \int_{-1/T}^{1/T} d\tau \exp(i\omega_n \tau) \hat{T}_{\tau} (\hat{A}(\tau) \hat{B}(0)), \quad (13)$$

\hat{T}_{τ} — оператор τ -упорядочения, $\hat{A}(\tau) = \exp((\hat{H} - \mu \hat{N})\tau) \times \hat{A} \exp(-(\hat{H} - \mu \hat{N})\tau)$, величина ω_n равна $2n\pi T$ для системы бозонов и $(2n+1)\pi T$ для системы фермионов, где n — целое число, включая нуль [6]. Для ОФГ $g(\hat{a}_p, \hat{a}_p^+; i\omega_n)$ справедливо спектральное представление (см. подробнее [6])

$$g(\hat{a}_p, \hat{a}_p^+; i\omega_n) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\text{Im } G^R(\hat{a}_p, \hat{a}_p^+; E)}{E - i\omega_n}, \quad (14)$$

где

$$G^R(\hat{a}_p, \hat{a}_p^+; E) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt \exp(iEt/\hbar) \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(0)] \rangle_{\eta} \quad (15)$$

— запаздывающая ОФГ, которая является аналитической функцией в верхней полуплоскости комплексных значений E , $\hat{A}(t) = \exp(i(\hat{H} - \mu \hat{N})t/\hbar) \hat{A} \exp(-i(\hat{H} - \mu \hat{N})t/\hbar)$,

$[\hat{A}, \hat{B}]_{\eta} \equiv \hat{A}\hat{B} - \eta\hat{B}\hat{A}$, величина η равна (+1) для системы бозонов и (-1) для системы фермионов. При этом [19,20]

$$\langle \hat{B}\hat{A} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\text{Im } G^R(\hat{A}, \hat{B}; E)}{\exp(E/T) - \eta}, \quad (16)$$

$$EG^R(\hat{A}, \hat{B}; E) = \left\langle [\hat{A}, \hat{B}]_{\eta} \right\rangle + G^R\left([\hat{A}, \hat{H} - \mu\hat{N}]_{\eta=1}, \hat{B}; E\right). \quad (17)$$

Из (16), (17), учитывая (1), (5), (7) и коммутационные соотношения для операторов \hat{a}_p^+ и \hat{a}_p , находим

$$f(p) = \langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_p \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\text{Im } G^R(\hat{a}_p^+, \hat{a}_p; E)}{\exp(E/T) - \eta}, \quad (18)$$

$$(E - \varepsilon_0(p) - \mu)G^R(\hat{a}_p, \hat{a}_p^+; E) = 1 + \frac{1}{V} \sum_{k,q} v(q)G^R(\hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \hat{a}_p^+; E), \quad (19)$$

$$\langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\text{Im } G^R(\hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \hat{a}_p^+; E)}{\exp(E/T) - \eta}. \quad (20)$$

Кроме того, согласно (8),

$$\bar{n}(S(q)-1) = \text{Lim}_T \frac{1}{V} \sum_{p,k} \langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q} \rangle. \quad (21)$$

Таким образом, согласно (18)–(21) одночастичная функция распределения $f(p)$ (5) и статический структурный фактор $S(q)$ (7), (8) однозначно определяются двухчастичной ФГ $G^R(\hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \hat{a}_p^+; E)$ вне рамок теории возмущений. С учетом проведенного выше рассмотрения аналогичное утверждение имеет место и в отношении термодинамических функций квантового газа в рамках большого канонического распределения Гиббса.

Однако справедливость этих утверждений имеет ограниченный смысл при использовании тех или иных приближений для двухчастичной ФГ $G^R(\hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \hat{a}_p^+; E)$. В частности, если вычислить эту функцию в приближении идеального газа, то найденные в этом случае выражения для одночастичной функции распределения $f(p)$ (см. (18), (19)) и статического структурного фактора $S(q)$ (см. (20), (21)) не будут являться самосогласованными, как и соответствующие результаты для термодинамических функций (см. (9)–(12)). Учитывая, что целью вычисления ФГ является их последующее использование для определения термодинамических функций, вполне естественно предположить, что искомое условие самосогласования непосредственно связано с термодинамическими соотношениями. Действительно, как следует из проведенного рассмотрения, выбранного приближения для двухчастичной ФГ $G^R(\hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \hat{a}_p^+; E)$, достаточно, чтобы

определить давление $P(T, \mu)$, плотность числа частиц $\bar{n}(T, \mu)$, а также удельную внутреннюю энергию $\varepsilon_V(T, \mu)$ и энтропию $s_V(T, \mu)$. С другой стороны, согласно законам термодинамики, давление $P(T, \mu)$ должно удовлетворять дифференциальному соотношению [21]

$$dP(T, \mu) = s_V(T, \mu)dT + \bar{n}(T, \mu)d\mu, \quad (22)$$

из которого непосредственно следует

$$s_V(T, \mu) = (\partial P(T, \mu) / \partial T)_{\mu}, \quad (23)$$

$$\bar{n}(T, \mu) = (\partial P(T, \mu) / \partial \mu)_T.$$

Таким образом, функции $P(T, \mu)$, $\bar{n}(T, \mu)$, $s_V(T, \mu)$, найденные по выбранному приближению для двухчастичной ФГ $G^R(\hat{a}_{k+q}^+ \hat{a}_k \hat{a}_{p+q}, \hat{a}_p^+; E)$, должны удовлетворять соотношениям (23). Если это условие самосогласования не выполняется, то соответствующее приближение для двухчастичной ФГ является некорректным.

Представленные выше результаты дают возможность не только для самосогласованного вычисления термодинамических функций квантового газа, но и для определения одночастичной функции распределения $f(p)$ и статического структурного фактора $S(q)$.

Автор признателен А.Г. Загородному и С.А. Триггеру за полезное обсуждение работы.

1. S. Giorgini, L.P. Pitaevskii, and S. Stringari, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1215 (2008).
2. L.D. Carr, D. Demille, R.V. Krems, and J. Ye, *New J. Phys.* **11**, 055049 (2009).
3. S. Nascimbene, N. Navon, F. Chevy, and C. Salomon, *New J. Phys.* **12**, 103026 (2010).
4. A. Adams, L.D. Carr, Th. Schäfer, P. Steinberg and J.E. Thomas, *New J. Phys.* **14**, 115009 (2012).
5. L. Salasnich and F. Toigo, *Phys. Rep.* **640**, 1 (2016).
6. А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, ГИФМЛ, Москва (1962).
7. I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 885 (2008).
8. J.M. Luttinger and J.C. Ward, *Phys. Rev.* **118**, 1417 (1960).
9. G. Baym and L.P. Kadanoff, *Phys. Rev.* **124**, 287 (1961).
10. G. Kotliar, S.Y. Savrasov, K. Haule, V.S. Oudovenko, O. Parcollet, and C.A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 865 (2006).
11. P.E. Blöchl, T. Pruschke, and M. Potthoff, *Phys. Rev. B* **88**, 205139 (2013).
12. В.Б. Бобров, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 365 (2017) [*JETP Lett.* **106**, 390 (2017)].
13. Д.Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1971).
14. V.B. Bobrov, S.A. Trigger, and A. Zagorodny, *Phys. Rev. A* **82**, 044105 (2010).

15. D. Pines and Ph. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids*, W.A. Benjamin, New York (1966).
16. Yu.M. Poluektov, *J. Low Temp. Phys.* **186**, 347 (2017).
17. В.Б. Бобров, А.Г. Загородний, С.А. Тригер, *ФНТ* **43**, 420 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 343 (2017)].
18. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Мир, Москва (1978) [R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley, New York–London, (1975)].
19. Д.Н. Зубарев, *УФН* **71**, 71 (1960) [*Sov. Phys. Usp.* **3**, 320 (1960)].
20. В.Д. Озрин, *ТМФ* **4**, 66 (1970) [*Theor. Math. Phys.* **4**, 678 (1970)].
21. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Часть 1, Наука, Москва (1976).

Про статистичну термодинаміку квантових газів

В.Б. Бобров

На основі великого канонічного розподілу Гіббса з використанням теореми віриалу та рівнянь руху для функцій Гріна показано, що термодинамічні функції однокомпонентного квантового газу однозначно визначаються двочастковою

функцією Гріна поза рамками теорії збурень. Сформульовано термодинамічну умову самоузгодження, що дозволяє здійснити вибір наближених виразів для двочасткової функції Гріна.

Ключові слова: квантові гази, статистична термодинаміка, теорема віриалу, температурні функції Гріна.

On the statistical thermodynamics of quantum gases

V.B. Bobrov

On the basis of the grand canonical Gibbs distribution, using the virial theorem and the equations of motion for Green's functions, it is shown that the thermodynamic functions of a one-component quantum gas are uniquely determined by the two-particle Green's function outside the framework of perturbation theory. A thermodynamic self-consistency condition is formulated that makes it possible to select approximate expressions for the two-particle Green's function.

Keywords: quantum gases, statistical thermodynamics, virial theorem, temperature Green's functions.