

Лекции 14 - 15. Квантовые статистические распределения.

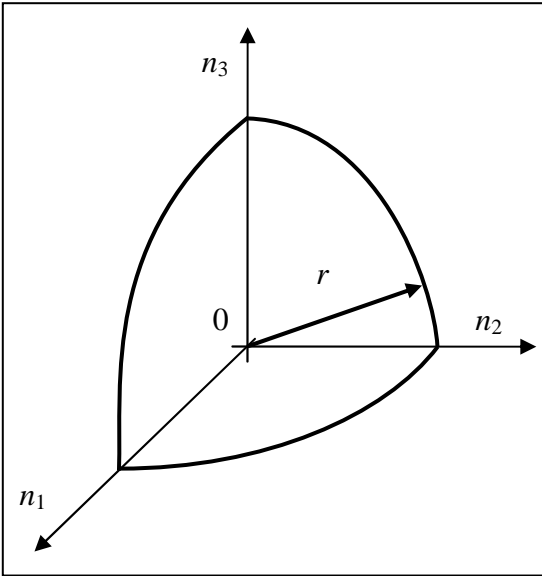
Плотность квантовых состояний. Распределение Ферми - Дирака. Функция распределения частиц по энергиям. Энергия Ферми. Вырожденный электронный газ, температура вырождения. Распределение Бозе - Эйнштейна. Фотоны и фононы. Вывод формулы Планка из квантовой статистики Бозе - Эйнштейна.

Плотность квантовых состояний.

Энергия электрона, находящегося в трехмерной потенциальной яме с непроницаемыми стенками, описывается выражением

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\left(\frac{n_1}{a_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{a_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{a_3} \right)^2 \right)$$

где a_1, a_2, a_3 – длины сторон прямоугольной ямы. Энергия электрона меняется не непрерывно, а дискретно, т.к. числа n_1, n_2, n_3 могут принимать только целочисленные значения. Однако, если энергия частицы существенно больше энергии основного состояния, то разница между значениями соседних уровней энергии ΔE значительно меньше самого значения энергии $\Delta E \ll E$, тогда можно считать, что энергия электрона меняется практически непрерывно (квазинепрерывно).



Введём трехмерное пространство, вдоль трех взаимно перпендикулярных осей которого отложены квантовые числа n_1, n_2, n_3 (пространство квантовых чисел). Точка этого пространства координата которой задается набором целым чисел (n_1, n_2, n_3) называется *узлом*. Каждому узлу в пространстве квантовых чисел соответствует определенное значение энергии. Одному значению энергии электрона может соответствовать несколько состояний (например, отличающимся проекциями спина электрона $\pm \frac{1}{2}$). Узлу можно сопоставить элементарный кубик с единичной длиной ребер $\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n_3 = 1$, так что объем этого куба равен единице $\Delta V = \Delta n_1 \cdot \Delta n_2 \cdot \Delta n_3 = 1$.

Пусть N – количество узлов, в которых энергия электрона превышает некоторое фиксированного значения E . Если ввести обозначение $r^2 = \frac{(n_1 a_2 a_3)^2 + (a_1 n_2 a_3)^2 + (a_1 a_2 n_3)^2}{(a_1 a_2 a_3)^{4/3}}$, то выражение для энергии примет вид $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e (a_1 a_2 a_3)^{2/3}} r^2$,

откуда $r = \frac{(a_1 a_2 a_3)^{1/3}}{\pi \hbar} \sqrt{2m_e E}$. Тогда число узлов N равно отношению объемов этой восьмой части сферы соответствующего радиуса (в которой все три координаты неотрицательные $\{n_1 > 0, n_2 > 0, n_3 > 0\}$ (т.е. в одной восьмой части сферы)) к объему элементарного кубика

$$N = \frac{1}{8} \frac{V_{сф}}{\Delta V} = \frac{1}{8} \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\Delta V} = \frac{1}{6} \pi \frac{a_1 a_2 a_3}{\pi^3 \hbar^3} (2m_e E)^{3/2}.$$

Учтём, что объем потенциальной ямы (в обычном пространстве) равен $V = a_1 a_2 a_3$, а

$p = \sqrt{2m_e E}$ – величина (нерелятивистского) импульса. Поэтому

$$N = \frac{1}{6} \pi \frac{V p^3}{\pi^3 \hbar^3} = \frac{2^3}{6} \pi \frac{V p^3}{2^3 \pi^3 \hbar^3} = \frac{4}{3} \pi V p^3 \frac{1}{(2\pi \hbar)^3}.$$

Теперь рассмотрим *фазовое пространство*, каждая точка в котором задаётся 6-ю координатами – это три пространственные координаты и три проекции импульса (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Частица, находящаяся в потенциальной яме, в состояниях, энергия которых не превышает некоторое значение E , движется в некоторой области 6-ти мерного фазового пространства.

Т.к. величина импульса частицы не превосходит величины $p = \sqrt{2m_e E}$, то в импульсной части фазового пространства (p_x, p_y, p_z) эта область задается соотношением $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq p^2$ - т.е. является шаром радиуса p , объём которого $V_p = \frac{4}{3}\pi p^3$. Поэтому полная область в 6-ти мерном фазовом пространстве является *прямым произведением* прямоугольной трёхмерной ямы в обычном пространстве и шара в импульсном пространстве. Следовательно, величина объёма общей области в фазовом пространстве равна $V_{\text{фаз}} = V \cdot \frac{4}{3}\pi p^3$. Тогда общее количество узлов равно $N = \frac{V_{\text{фаз}}}{(2\pi\hbar)^3}$.

Обозначим возможное количество состояний, приходящихся на один узел как q_s . Например, для электрона $q_s = 2$, т.к. возможны два состояния с одинаковым набором квантовых чисел, но различающиеся проекциями спина. Тогда общее число состояний со значением энергии не больше E , равно произведению $G = N \cdot q_s = \frac{V_{\text{фаз}}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot q_s$,

Замечание. Минимальное количество квантовых состояний равно (при $q_s = 1$) $G_0 = \frac{V_{\text{фаз}}}{(2\pi\hbar)^3}$. Тогда элементарный объём фазового пространства, приходящийся на одно квантовое состояние можно определить как отношение фазового объёма к количеству состояний

$\Delta V_{\text{фаз}} = \frac{V_{\text{фаз}}}{G_0} = (2\pi\hbar)^3$. Учитывая соотношения неопределенностей Гейзенберга для координат и проекций импульсов, записанные в виде $\Delta x \cdot \Delta p_x = 2\pi\hbar$, $\Delta y \cdot \Delta p_y = 2\pi\hbar$, $\Delta z \cdot \Delta p_z = 2\pi\hbar$ получаем выражение для элементарного объёма фазового пространства, соответствующего одному квантовому состоянию $(2\pi\hbar)^3 = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \Delta V_{\text{фаз}}$.

В общем случае для количества состояний справедливо соотношение $G = \frac{V_{\text{фаз}}}{\Delta V_{\text{фаз}}} q_s$.

Плотностью квантовых состояний называется такая функция $g(E)$, зависящая от энергии, что количество квантовых состояний, энергия которых не превышает значения E_0 , определяется равенством $G(E_0) = \int_0^{E_0} g(E) dE$, т.е. $g(E) = \frac{dG(E)}{dE}$.

Т.к. можно записать $g(E) = \frac{dG(E)}{dp} \frac{dp}{dE}$, то в рассматриваемом случае получаем равенство

$$g(E) = \frac{dG}{dE} = \frac{dp}{dE} \frac{d}{dp} \left(\frac{4}{3} \pi V p^3 \frac{q_s}{(2\pi\hbar)^3} \right) = q_s \frac{V 4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dp}{dE}.$$

Оказывается, что полученное выражение $g(E) = q_s \frac{V 4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dp}{dE}$ справедливо для *любых частиц*.

Пример.

1) Для электронов $q_s = 2$ и $p = \sqrt{2m_e E}$, тогда $\frac{dp}{dE} = \sqrt{\frac{m_e}{2E}}$, поэтому

$$g(E) = 2 \frac{V 4\pi 2m_e E}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\frac{m_e}{2E}} = \frac{\sqrt{2} (m_e)^{3/2} \sqrt{E}}{\pi^2 \hbar^3} V.$$

2) Для фотонов можно считать, что $q_s = 2$, что соответствует двум независимым направлениям

поляризации э/м волны. Т.к. $p = \frac{E}{c}$, то $\frac{dp}{dE} = \frac{1}{c}$. Поэтому $g(E) = 2 \frac{V 4\pi \left(\frac{E}{c}\right)^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{c} = \frac{E^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} V$. ♣

Распределение Бозе-Эйнштейна

В классической физике распределение частиц по энергиям в фазовом пространстве описывается распределением Максвелла-Больцмана $dN = A \cdot e^{-\frac{E_k + U}{kT}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz$, где E_k и U - кинетическая и потенциальная энергии частицы, T - температура, k - постоянная Больцмана, A - нормировочный коэффициент.

Для вывода статистических распределений необходимо найти наиболее вероятное распределение частиц, т.е. распределение, которое может быть реализовано наибольшим числом способов. По основному постулату статистической физики именно это распределение и является равновесным.

Предположим, что частицы не взаимодействуют друг с другом (модель идеального газа), а также, что все распределения, которые приводят к одной и той же суммарной энергии частиц, реализуются с одинаковой вероятностью.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частиц. Пусть число возможных состояний, в которых может находиться каждая из частиц, равно трём.

По классическим представлениям две частицы всегда различимы. Присвоим частицам номера 1 и 2. Если в каком-то состоянии частицы переставить просто местами, то получится новое состояние. Поэтому общее число состояний системы равно 9.

В квантовой механике тождественные частицы принципиально неразличимы. При перестановке местами тождественных частиц состояние системы не меняется. Поэтому занумеровать частицы нельзя. Если в одном состоянии может находиться только один фермион, то для бозонов никаких ограничений нет. Поэтому число состояний системы из бозонов равно 6, а из фермионов равно – 3.

Распределение классических частиц			1	2		2	1		12		
				1	2		2	1		12	
			1		2	2		1			12
Распределение бозонов			•	•		••			Распределение фермионов		
				•	•		••				
			•		•			••			
Распределение фермионов			•	•		Распределение бозонов					
				•	•						
			•		•						

Распределение Бозе-Эйнштейна.

Рассмотрим следующую вспомогательную задачу. Пусть имеется длинный пенал, который может быть разделен на Z ячеек с помощью $(Z-1)$ перегородок. Найдем число способов размещения N неразличимых частиц по ячейкам. В каждой ячейке может находиться произвольное число частиц бозе-частиц. Будем считать, что система состоит из N частиц и $(Z-1)$ пере-

городок, т.е. всего из $N+Z-1$ элементов. Общее число перестановок в системе из $N+Z-1$ элементов, равно $(N+Z-1)!$. Однако перестановки частиц (из-за их неразличимости) ничего не меняют. Число таких перестановок равно $N!$. Перестановки только перегородок тоже не приводят к новым распределениям, их число равно $(Z-1)!$. Таким образом, число способов Ω , с помощью которых N тождественных частиц могут быть распределены по Z ячейкам, равно

$$\Omega = \frac{(N+Z-1)!}{N!(Z-1)!}.$$

Это выражение определяет число способов, с помощью которых N бозонов могут быть распределены по Z состояниям. Каждый способ размещения частиц представляет собой определенное *микросостояние системы*. Следовательно, Ω - это число микросостояний, с помощью которых реализуется конкретное *макросостояние системы*. Т.е. Ω - это *термодинамическая вероятность* или *статистический вес* макросостояния системы.

В шестимерном фазовом пространстве уравнение $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E = const$, где E - энергия частицы, определяет *изоэнергетическую* поверхность, т.е. поверхность, все точки которой отвечают одному и тому же значению энергии частицы.

Слой с номером i между двумя поверхностями

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E_i \text{ и } f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E_{i+1}$$

будет тонким, если $|E_{i+1} - E_i| \ll E_i$. В этом случае энергию всех частиц, попадающий в i -й слой, можно считать одинаковой и равной E_i . Пусть число квантовых состояний для этого слоя равно Z_i , а количество частиц в пределах i -го слоя равно N_i . Тогда статистический вес подсистемы, содержащей N_i частиц, равен

$$\Omega_i = \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}.$$

Статистический вес всей системы равен произведению статистических весов отдельных ее подсистем $\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$.

Надо найти распределение, которое может быть реализовано наибольшим числом способов, т.е. распределение, для которого статистический вес Ω максимален. Т.е. нужно найти максимум выражения $\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$ при заданном числе частиц системы $N = \sum_i N_i$ и полной энергии системы $E = \sum_i N_i E_i$.

Вместо поиска экстремума выражения $\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$ будем искать максимум энтропии S , которая связана со статистическим весом соотношением Больцмана $S = k \cdot \ln \Omega$:

$$S = k \cdot \ln \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} = k \cdot \sum_i \left[\ln \{(N_i + Z_i - 1)!\} - \ln \{N_i!\} - \ln \{(Z_i - 1)!\} \right].$$

Для дальнейших преобразований воспользуемся *формулой Стирлинга*, согласно которой при $n \gg 1$ $\ln \{n!\} \approx n \ln(n) - n$. При $N_i \gg 1$ и $Z_i \gg 1$ получаем

$$S = k \cdot \sum_i \left[(N_i + Z_i - 1) \ln(N_i + Z_i - 1) - (N_i + Z_i - 1) - N_i \ln N_i + N_i - (Z_i - 1) \ln(Z_i - 1) + (Z_i - 1) \right]$$

или $S = k \cdot \sum_i \left[(N_i + Z_i - 1) \ln(N_i + Z_i - 1) - N_i \ln N_i \right] + C$, где величина $C = -k \sum_i (Z_i - 1) \ln(Z_i - 1)$ - не зависит от числа частиц N_i .

Чтобы найти максимум энтропии для заданного числа частиц системы N и энергии E , применяем метод множителей Лагранжа, согласно которому необходимо построить вспомогательную функцию $F = S + \lambda_1 N + \lambda_2 E$ (где λ_1 и λ_2 – постоянные множители) и найти её экстремум: $F = k \cdot \sum_i [(N_i + Z_i - 1) \ln(N_i + Z_i - 1) - N_i \ln N_i] + C + \lambda_1 \sum_i N_i + \lambda_2 \sum_i N_i E_i$.

Необходимые условия экстремума $\frac{\partial F}{\partial N_i} = 0$ имеют вид

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = k \cdot \left[\ln(N_i + Z_i - 1) + (N_i + Z_i - 1) \frac{1}{(N_i + Z_i - 1)} - \ln N_i - N_i \frac{1}{N_i} \right] + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0$$

или

$$\frac{N_i + Z_i - 1}{N_i} = e^{-\frac{\lambda_1 + \lambda_2 E_i}{k}}, \text{ откуда } \frac{\frac{N_i}{Z_i} + 1 - \frac{1}{Z_i}}{\left(\frac{N_i}{Z_i}\right)} = e^{-\frac{\lambda_1 + \lambda_2 E_i}{k}}.$$

Отношение $\frac{N_i}{Z_i} = \langle n_i \rangle$ представляет собой среднее число частиц, приходящихся на одну ячейку фазового пространства, т.е. на одно состояние в i -ом энергетическом слое.

Поскольку $Z_i \gg 1$, то слагаемым в числителе $\frac{1}{Z_i} \ll 1$ можно пренебречь. Таким образом, для $\langle n_i \rangle$ получаем

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\lambda_1 + \lambda_2 E_i}{k}} - 1}.$$

Найдем множители Лагранжа λ_1 и λ_2 . Т.к. все частные производные функции F равны нулю, то это означает, что равен нулю дифференциал этой функции dF , т.е. $dF = dS + \lambda_1 dN + \lambda_2 dE = 0$.

Но так как число частиц системы N постоянно, то $dN=0$ и, поэтому $dS = -\lambda_2 dE$.

Предположим теперь, что рассматриваемая система получает в обратимом процессе некоторое количество теплоты δQ при неизменном объеме V . Поэтому изменение энтропии системы равно $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Поскольку $V=const$, то $\delta A=0$ и $\delta Q = dE$, следовательно, $dS = \frac{dE}{T}$ откуда

$$\lambda_2 = -\frac{1}{T}.$$

Множитель λ_1 запишем в виде $\lambda_1 = \frac{\mu}{T}$, где μ - некоторая функция параметров состояния системы, в частности, температуры. Эту функцию называют *химическим потенциалом*. С учетом выражений для λ_1 и λ_2 выражение для $\langle n_i \rangle$ принимает вид $\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} - 1}$.

Освобождаясь от индекса i , окончательно получаем распределение Бозе-Эйнштейна

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} - 1}.$$

Оно описывает распределение бозе-частиц по энергиям и определяет среднее число бозе-частиц $\langle n \rangle$, находящихся в квантовом состоянии с энергией E . Величину $\langle n \rangle$ называют также *числом заполнения* энергетического уровня с энергией E .

Как следует из распределения Бозе-Эйнштейна, число бозе-частиц, находящихся на одном энергетическом уровне (в одном состоянии), ничем не ограничено и при малых значениях

параметра $\frac{E-\mu}{kT}$ может оказаться очень большим. Это важная отличительная особенность бозе-частиц.

Замечание. Химический потенциал μ для систем бозонов с постоянным числом частиц N может принимать только отрицательные значения, т.е. $\mu < 0$. Действительно, если бы μ мог быть положительным, то при $E < \mu$ экспонента в знаменателе была бы меньше единицы $e^{\frac{E-\mu}{kT}} < 1$ и соответствующие числа заполнения $\langle n \rangle$ стали бы отрицательными, что невозможно.

Рассмотрим случай малых чисел заполнения $\langle n \rangle \ll 1$. Это условие выполняется при $e^{\frac{E-\mu}{kT}} \gg 1$, или $\frac{E-\mu}{kT} \gg 1$. Пренебрегая единицей по сравнению с экспонентой в знаменателе $\langle n \rangle \approx \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}} = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$, где $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$. Мы видим, что при малых числах заполнения, или, как говорят, в случае *разреженного бозе-газа*, распределение Бозе-Эйнштейна переходит в классическое распределение Больцмана.

Газ, свойства которого отличаются от свойств классического идеального газа, называется *вырожденным газом*. Поскольку распределение Бозе-Эйнштейна существенно отличается от распределения Больцмана, то газ бозонов является *вырожденным газом*. И только в случае малой плотности ($\langle n \rangle \ll 1$) вырождение снимается и разреженный бозе-газ ведет себя подобно идеальному газу.

Число бозонов, находящихся на одном энергетическом уровне, может быть очень большим. Кроме того, при определенных условиях в системе бозе-частиц может происходить бозе-конденсация - скопление очень большого числа частиц в состоянии с энергией $E=0$. Именно с бозе-конденсацией связаны такие явления, как *сверхтекучесть* и *сверхпроводимость*.

Распределение Бозе-Эйнштейна используется для описания свойств систем, состоящих из бозе-частиц: как простых, например, фотонов, фононов, так и более сложных, составных, например, атомов ${}^4\text{He}$, электронов, образующих куперовские пары, и т.д. С его помощью описываются свойства теплового излучения, теплоемкость кристаллов и многие другие физические явления. Что же касается поведения обычных газов, атомы которых являются бозе-частицами, то анализ показывает, что при нормальных температурах и давлениях эти газы не являются вырожденными и подчиняются классической статистике. Вырождение наступает либо при очень низких температурах, либо при очень высоких давлениях, т.е. при тех условиях, при которых газы перестают быть идеальными. Таким образом, для этих газов статистика Бозе-Эйнштейна в той области, в которой справедлива кинетическая теория газов, практически не отличается от классической статистики Больцмана.

Случай переменного числа частиц.

При выводе распределения Бозе-Эйнштейна число частиц системы N оставалось постоянным. Какой вид имеет распределение Бозе-Эйнштейна для системы с переменным числом частиц? Примером такой системы является тепловое излучение внутри замкнутой полости. Стенки полости непрерывно поглощают и испускают излучение, поэтому число фотонов внутри полости постоянно меняется. Фотоны являются бозе-частицами и при не очень сильных (нелазерных) интенсивностях излучения не взаимодействуют друг с другом. Так что излучение в замкнутой полости представляет собой идеальный бозе-газ фотонов с переменным числом частиц.

Рассматриваем систему бозонов с переменным числом частиц N . Решаем задачу так же как и выше. Поскольку в данном случае $\sum_i N_i = N \neq \text{const}$ то при нахождении условного экстремума энтропии S методом множителей Лагранжа вместо функции $F = S + \lambda_1 N + \lambda_2 E$ следует

взять функцию $F = S + \lambda_2 E$ (исчезло условие постоянства числа частиц системы). Поэтому соответствующий множитель Лагранжа следует считать $\lambda_1 = 0$. В силу того, что химический потенциал μ и множитель λ_1 связаны соотношением $\mu = \lambda_1 T$, получаем, что и $\mu = 0$. Таким образом, химический потенциал системы бозонов с переменным числом частиц равен нулю и распределение Бозе-Эйнштейна для систем с переменным числом частиц принимает вид $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} - 1}$.

Пример. Получим формулу Планка для равновесного теплового излучения из распределения Бозе-Эйнштейна.

Рассмотрим излучение, находящееся внутри замкнутой полости, стенки которой нагреты до некоторой температуры T . Это излучение представляет собой идеальный газ фотонов. Поскольку для фотонов $E = \hbar\omega$, то $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$.

Энергия излучения в узком энергетическом интервале от E до $E+dE$ складывается из энергий отдельных фотонов. Плотность квантовых состояний $g(E)$, т.е. число состояний, приходящихся на единичный энергетический интервал, для фотонов определяется выражением

$g(E) = \frac{E^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} V$. Произведение $g(E)$ на dE дает число квантовых состояний, заключенных внутри интервала dE . Умножая это произведение на среднее число фотонов в данном состоянии $\langle n \rangle$ и на энергию фотона E , получаем, что суммарная энергия фотонов в интервале dE равна $\langle n \rangle \cdot g(E) \cdot E dE$.

Данному энергетическому интервалу от E до $E+dE$ соответствует частотный интервал частот от $\omega = \frac{E}{\hbar}$ до $\omega + d\omega = \frac{E}{\hbar} + \frac{dE}{\hbar}$.

Спектральная плотность объёмной плотности энергии $u_{\omega,T}$ представляет собой энергию излучения в единичном частотном интервале, отнесенную к единице объема. Т.к. энергия фотонов в частотном интервале $d\omega$ равна $u_{\omega,T} \cdot V \cdot d\omega$, (V - объем полости), то

$$u_{\omega,T} \cdot V \cdot d\omega = \langle n \rangle \cdot g(E) \cdot E dE \quad \text{или} \quad u_{\omega,T} \cdot V \cdot \frac{dE}{\hbar} = \frac{E^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} V \cdot E dE \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1},$$

откуда $u_{\omega,T} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$.

Распределение Ферми-Дирака

Найдем распределение ферми-частиц, т.е. частиц, обладающих полуцелым спином. Ферми-частицы подчиняются принципу (запрету) Паули, согласно которому в одном и том же состоянии одновременно не может находиться более одного фермиона. Т.е. можно сказать, что фермионы являются частицами-индивидуалистами. Рассмотрим идеальный ферми-газ, т.е. систему, состоящую из невзаимодействующих фермионов.

Сначала найдем число возможных распределений N частиц по Z ячейкам пенала при условии, что в каждой ячейке не может находиться более одной частицы. Число ячеек Z и число частиц N должны удовлетворять условию $Z \geq N$.

Число всевозможных перестановок пустых ячеек пенала и ячеек с частицами равно $Z!$. При этом перестановки только ячеек с частицами в силу тождественности частиц не приводят к новым распределениям. Число таких перестановок равно $N!$. Перестановки местами пустых ячеек тоже не дают новых распределений, их число равно $(Z-N)!$. Таким образом, число различных распределений N частиц по Z ячейкам в данном случае равно

$$\Omega = \frac{Z!}{N!(Z-N)!}$$

Это выражение определяет число возможных распределений N фермионов по Z ячейкам, т.е. статистический вес макросостояния системы фермионов.

Вывод статистического распределения, которому подчиняются ферми-частицы, проводится также как и для бозе-частиц.

В шестимерном фазовом пространстве с координатами (x, y, z, p_x, p_y, p_z) две изоэнергетические поверхности $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E_i = const$ и $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E_{i+1} = const$ выделяют тонкие энергетические слои. Опять предполагаем, что $|E_{i+1} - E_i| \ll E_i$. Пусть в i -ом слое имеется Z_i ячеек и N_i частиц. Тогда статистический вес подсистемы из N_i частиц есть

$\Omega_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}$. Статистический вес всей системы равен произведению статистических весов ее отдельных подсистем

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}$$

Для того чтобы найти наиболее вероятное распределение частиц по ячейкам, нужно найти максимум статистического веса при условии, что полное число частиц системы N и полная энергия системы E остаются постоянными, т.е. $N = \sum_i N_i = const$ и $E = \sum_i N_i E_i = const$.

Как и для бозе-частиц, вместо максимума статистического веса Ω будем искать максимум энтропии $S = k \cdot \ln \Omega$:

$$S = k \cdot \ln \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!} = k \cdot \sum_i [\ln\{Z_i!\} - \ln\{N_i!\} - \ln\{(Z_i - N_i)!\}]$$

Используем формулу Стирлинга $\ln\{n!\} \approx n \ln(n) - n$, которая справедлива при $n \gg 1$. Поэтому при $Z_i \gg 1$ и $N_i \gg 1$, выполняется

$$S = k \cdot \sum_i [Z_i \ln Z_i - Z_i - N_i \ln N_i + N_i - (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i) + (Z_i - N_i)] \text{ или}$$

$$S = k \cdot \sum_i [Z_i \ln Z_i - N_i \ln N_i - Z_i \ln(Z_i - N_i) + N_i \ln(Z_i - N_i)]$$

$$S = C - k \cdot \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i)], \text{ где } C = k \cdot \sum_i Z_i \ln Z_i$$

Слагаемое C можно в дальнейшем не учитывать, поскольку при решении задачи на экстремум энтропии S варьироваться будут только числа частиц в слое N_i , а C от них не зависит.

Для отыскания максимума энтропии используем метод множителей Лагранжа. Рассмотрим функцию $F = S + \lambda_1 N + \lambda_2 E$

$$F = C - k \cdot \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln(Z_i - N_i)] + \lambda_1 \sum_i N_i + \lambda_2 \sum_i N_i E_i$$

где λ_1 и λ_2 - множители Лагранжа. Равенство нулю частных производных этой функции по N_i :

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = -k \cdot [\ln N_i + 1 - \ln(Z_i - N_i) - 1] + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0, \text{ откуда } \frac{1 - \frac{N_i}{Z_i}}{\frac{N_i}{Z_i}} = e^{-\frac{\lambda_1 + \lambda_2 E_i}{k}}$$

Отношение $\langle n_i \rangle = \frac{N_i}{Z_i}$ представляет собой среднее число ферми-частиц, приходящихся на

одну ячейку, т.е. на одно квантовое состояние: $\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\lambda_1 + \lambda_2 E_i}{k}} + 1}$.

Множители Лагранжа λ_1 и λ_2 находятся точно также как и в случае бозе-частиц.

$\lambda_2 = -\frac{1}{T}$, $\lambda_1 = \frac{\mu}{T}$, где μ - химический потенциал. Тогда $\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}$.

Освобождаясь от индекса i , приходим к окончательному выражению $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1}$.

Это соотношение называется *распределением Ферми-Дирака*. Оно определяет среднее число ферми-частиц, находящихся в квантовом состоянии с энергией E .

Следствия из распределения Ферми-Дирака.

1. $\langle n \rangle$ не может быть больше единицы. Это означает, что в одном квантовом состоянии не может находиться более одной ферми-частицы, что согласуется с принципом Паули. Поскольку $\langle n \rangle \leq 1$, то говорят, что распределение Ферми-Дирака определяет вероятность заполнения энергетического уровня с энергией E при температуре T .

2. Химический потенциал μ для ферми-частиц может быть только положительным, т.е. $\mu > 0$. Иначе при $T \rightarrow 0$ экспонента в знаменателе обратилась бы в бесконечность, а числа заполнения - в нуль, чего быть не может.

Рассмотрим случай малых чисел заполнения, т.е. $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1} \ll 1$. Это условие выпол-

няется при $e^{\frac{E - \mu}{kT}} \gg 1$, тогда $\langle n \rangle \approx e^{-\frac{E - \mu}{kT}} = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$, где $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$. Т.е. распределение Ферми-Дирака при малых числах заполнения, или, как говорят, в случае *разреженного ферми-газа*, переходит в классическое распределение Больцмана. Т.к. в распределение Больцмана в случае малых чисел заполнения переходит также и распределение Бозе-Эйнштейна, то можно сделать вывод, что *разреженные квантовые газы (и в случае бозонов, и в случае фермионов) не являются вырожденными и подчиняются классической статистике*.

Принципиальное различие между распределения Ферми-Дирака и Больцмана наблюдается при $\frac{E - \mu}{kT} < 1$. Классические частицы могут накапливаться в одном и том же состоянии в большом количестве. Для них $\langle n \rangle$ тем больше, чем меньше энергия состояния E . Что же касается ферми-частиц, то максимальное их число в одном квантовом состоянии не может превышать единицу, что согласуется с запретом Паули.

Химический потенциал μ , который имеет размерность энергии, в случае ферми-частиц называют *энергией Ферми* или *уровнем Ферми* и обозначают E_F . При этом распределение Ферми-Дирака принимает вид

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{kT}} + 1}$$

Т.к. для фермионов $\mu > 0$, то энергия Ферми $E_F > 0$ также больше нуля. (Энергия Ферми E_F медленно меняется с изменением температуры T).

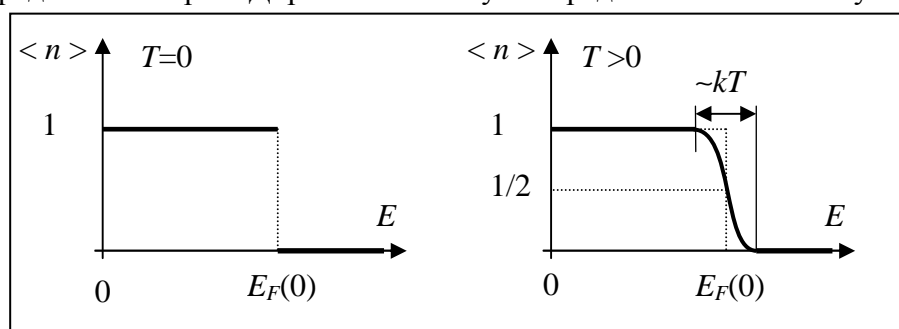
Рассмотрим зависимость распределения Ферми-Дирака от температуры. Будем считать, что рассматриваемая температура T может быть сколь угодно близка к абсолютному нулю, т.е. $T \rightarrow 0$. Обозначим через $E_F(0)$ значение энергии Ферми при $T \rightarrow 0$. Этот случай будем условно на-

зывать случаем «нулевой температуры $T=0$ ». Из распределения Ферми-Дирака следует, что в случае $T=0$

$$\langle n \rangle = \begin{cases} 1, & E < E_F(0) \\ 0, & E > E_F(0) \end{cases}$$

Это означает, что все квантовые состояния с энергиями $E < E_F(0)$ оказываются занятыми фермионами, а все состояния с энергиями $E > E_F(0)$ - свободными. Таким образом, при $T=0$ энергия Ферми $E_F(0)$ является *максимальной энергией*, которой могут обладать ферми-частицы.

Распределение Ферми-Дирака в этом случае представляет собой ступенчатую функцию



единичной высоты, обрывающуюся при $E = E_F(0)$. При температурах, отличных от нуля резкий скачок $\langle n \rangle$ от единицы до нуля становится более размытым и происходит в области энергий, шириной порядка нескольких kT . Чем выше температура, тем шире область, в которой $\langle n \rangle$ меняется от единицы до нуля, и тем более плавно происходит переход от заполненных состояний к незаполненным. Однако, при *любой температуре* при $E = E_F$ $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$. Т.е. в состоянии с энергией, равной энергии Ферми всегда находится один электрон.

Наряду с энергией Ферми E_F при анализе поведения ферми-частиц вводятся также импульс Ферми p_F и скорость Ферми v_F , определяемые соотношениями $p_F = \sqrt{2m_e E_F}$, $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}}$

При $T=0$ это максимальные импульс и скорость, которыми может обладать ферми-частица.

Электронный газ в металлах

Применим статистику Ферми-Дирака к описанию электронов проводимости в металлах. Будем рассматривать свободные электроны, т.е. ту часть атомных электронов, которая может свободно перемещаться по всему проводнику. Именно эти электроны, в отличие от электронов, заполняющих внутренние электронные оболочки атомов, обеспечивают электропроводность металлов. Поэтому их называют *электронами проводимости*.

Замечание. Электроны проводимости в металлах не являются, вообще говоря, абсолютно свободными, т.к. испытывают взаимодействие с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Поэтому электроны находятся в усреднённом электрическом поле положительных ионов. Но внутри металла средняя суммарная сила, действующая на свободный электрон практически равна нулю, тогда как вблизи границе эта сила стремится вернуть электроны внутрь металла. Таким образом, можно рассматривать идеальный газ свободных электронов, находящихся внутри металла как в потенциальной яме.

Рассмотрим поведение электронного газа при $T=0$. В этом случае электроны располагаются на самых нижних доступных для них энергетических уровнях. Согласно запрету Паули в каждом состоянии может находиться не более одного электрона, но т.к. электроны могут различаться проекцией спина $\pm \frac{1}{2}$, то на каждом энергетическом уровне будет находиться по два электрона с различной ориентацией спинов. Два электрона заполняют самое низшее энергетическое состояние. Третий и четвертый электроны находятся на первом возбужденном энергетическом состоянии.

ческом уровне, следующая пара электронов - на втором возбужденном уровне и т.д. Если число электронов в металле равно N , то при $T=0$ будут заполнены первые $N/2$ уровней с энергией $E \leq E_{max}$. Все остальные уровни с энергией $E > E_{max}$ будут свободны. Сравнивая полученный результат с распределением Ферми-Дирака при $T=0$, приходим к выводу, что максимальная энергия электронов E_{max} совпадает с энергией Ферми $E_F(0)$.

Хотя энергия электронов в металле квантуется и энергетический спектр электронов является дискретным, но уровни энергии расположены настолько плотно, что энергетический спектр электронов можно считать практически непрерывным (квазинепрерывным).

Найдем функцию распределения электронов проводимости по энергии. Плотность квантовых состояний для электронов в металле

$$g(E) = \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} V \sqrt{E}.$$

Произведение $g(E)$ на ширину энергетического интервала dE определяет число состояний, приходящихся на интервал энергий от E до $E+dE$. Умножая это произведение на $\langle n \rangle$, т.е. на вероятность заполнения данного энергетического состояния, находим число электронов dN , энергия которых лежит в интервале от E до $E+dE$.

Интегрируя это выражение по энергии, получаем полное число свободных электронов в металле $N = \int_0^{\infty} g(E) \langle n \rangle dE$.

Запишем аналогичные выражения для концентрации электронов $n = \frac{N}{V}$. С учетом вида $g(E)$

$$\text{получаем } dn = \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} dE \text{ и } n = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} dE$$

$$\text{Функция } F(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \text{ называется функцией распределения свободных электронов по энергиям. При } T=0 \text{ функция } F(E) \text{ имеет вид}$$

$$F(E) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}, & E < E_F(0) \\ 0, & E > E_F(0) \end{cases}$$

и распределение электронов по энергиям описывается выражением

$$dn = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} dE, & E < E_F(0) \\ 0, & E > E_F(0) \end{cases}.$$

Замечание. Функции распределения играют в статистической физике очень важную роль. Так, например, если известна функция распределения частиц по энергиям $F(E)$, то можно найти среднее значение любой физической величины f , зависящей от E . Оно определяется соотношением

$$\langle f \rangle = \frac{\int_0^{\infty} f(E) F(E)}{\int_0^{\infty} F(E)} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} f(E) F(E).$$

Получим выражение для энергии Ферми $E_F(0)$ при $T=0$. Поскольку при абсолютном нуле температуры $\langle n \rangle = 1$ при $E < E_F(0)$ и $\langle n \rangle = 0$ при $E > E_F(0)$, то верхний предел интеграла в

$$\text{можно заменить на } E_F(0): n = \int_0^{E_F(0)} \frac{\sqrt{2m_0^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2m_0^3}}{\pi^2 \hbar^3} (E_F(0))^{\frac{3}{2}}.$$

Тогда $E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$. Из этого соотношения можно по известному значению концентрации найти энергию Ферми $E_F(0)$, или, наоборот, по известной энергии Ферми найти концентрацию свободных электронов в металле.

Пример. Оценим величину энергии Ферми для свободных электронов в металле при $T=0$. Пусть $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, тогда $E_F(0) \approx 5 \text{ эВ}$. Таким образом, $E_F(0)$ по порядку величины составляет несколько электрон-вольт. ♣

Наряду с энергией Ферми вводится понятие *температуры Ферми* T_F : $T_F = \frac{E_F(0)}{k}$.

$$\text{Но } E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \text{ поэтому } T_F = \frac{\hbar^2}{2m_0 k} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}.$$

Пример. При значении $E_F(0) = 5 \text{ эВ}$ температура Ферми имеет величину $T_F = 60000 \text{ К}$, что более чем в 200 раз превышает комнатную температуру. ♣

Рассмотрим случай $T > 0$, когда ступенька в распределении Ферми-Дирака, характерная для $T=0$, размывается и переход от заполненных электронами состояний к незаполненным происходит более плавным образом.

Все состояния, энергия которых меньше энергии Ферми на величину $\sim kT$, заняты электронами. Все состояния, энергия которых превосходит энергию Ферми на величину $\sim kT$, оказываются свободными. И только в области энергий шириной $\sim kT$ вблизи энергии Ферми имеются состояния, частично заполненные электронами. Однако, хотя ширина этой области, как правило, невелика по сравнению с энергией Ферми, эта область играет очень важную роль. *Только электроны, заполняющие состояния в этой области, могут принимать участие в различных физических процессах, происходящих в металлах. Только их энергия может изменяться в ходе этих процессов.*

Получим выражение для энергии Ферми E_F при отличной от нуля температуре металла. В этом случае

$$n = \frac{\sqrt{2m_0^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E} dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}.$$

Это выражение позволяет в принципе найти энергию Ферми E_F как функцию температуры T и концентрации электронов n . Однако, в общем случае интеграл точно не берется. Приближенное значение интеграла удастся получить при $kT \ll E_F$. В этом случае для энергии Ферми получаем

$$E_F \approx E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right].$$

Так как условие $kT \ll E_F(0)$ выполняется для всего диапазона температур, при котором металлы существуют в твердом виде, то это соотношение справедливо для всех реализуемых на практике случаев. Более того, во многих ситуациях эта поправка оказывается ничтожно малой, так что ей можно пренебречь и считать, что $E_F \approx E_F(0)$. Действительно, если взять $E_F(0) = 5$

эВ, то при комнатной температуре, т.е. при $kT = 0,025$ эВ, относительная величина поправки к $E_F(0)$ составляет $\frac{E_F - E_F(0)}{E_F(0)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Однако, для понимания ряда физических явлений, таких, например, как поведение теплоемкости металлов при низких температурах или объяснение термоэдс, зависимость E_F от T имеет принципиальное значение.

Замечание. Из распределения свободных электронов в металле по энергиям можно также получить распределения электронов по импульсам p и по скоростям v . Эти распределения получаются с использованием соотношений $p = \sqrt{2m_e E}$ и $v = \sqrt{\frac{2E}{m_e}}$.

Вырожденный электронный газ.

Вырожденный электронный газ - это газ, свойства которого существенно отличаются от свойств классического идеального газа из-за неразличимости одинаковых частиц в квантовой механике. Газ, состоящий из квантовых частиц, оказывается вырожденным тогда, когда среднее расстояние между частицами $\langle a \rangle$ становится меньше или сравнимым с дебройлевской длиной волны частицы λ_B , т.е. $\langle a \rangle \approx \lambda_B$. Когда это условие нарушается в случае разреженных газов квантовые распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака переходят в классическое распределение Больцмана.

Температурой вырождения называется температура, ниже которой проявляются квантовые свойства газа, обусловленные тождественностью его частиц. Для газа, состоящего из бозе-частиц, *температура вырождения* определяется как температура, ниже которой происходит бозе-конденсация, т.е. переход заметной доли частиц в состояние с нулевой энергией. (Именно с бозе-конденсацией связаны такие интересные физические явления, как сверхтекучесть жидкого гелия, т.е. его способность протекать через тонкие щели и капилляры без какой-либо вязкости, и сверхпроводимость некоторых металлов и сплавов.)

Для газа, состоящего из ферми-частиц, температурой вырождения является температура Ферми T_F . Как следует из выражения $T_F = \frac{\hbar^2}{2m_0 k} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$, температура вырождения тем больше, чем меньше масса частиц и чем больше их концентрация, поэтому T_F особенно велика у электронного газа в металлах: $T_F \sim 10^4$ К.

При температуре $T < T_F$, т.е. при $kT < E_F(0)$, электронный газ в металлах является вырожденным. При температуре $T > T_F$, т.е. при $kT > E_F(0)$, электронный газ невырожден.

Замечание. Поскольку температура Ферми для металлов имеет величину $T_F \sim 10^4$ К, то электронный газ в металлах оказывается вырожденным при всех температурах, при которых металл остается в *твердом состоянии*.

В полупроводниках характер поведения электронного газа зависит от величины концентрации носителей заряда. В примесных полупроводниках при высокой концентрации донорной примеси электронный газ может оказаться вырожденным. В полупроводниках с акцепторной примесью свойствами вырожденного газа может обладать газ дырок. Такие полупроводники называются вырожденными полупроводниками.

Для обычных газов, состоящих из атомов или молекул, являющихся ферми-частицами, температура вырождения близка к абсолютному нулю. Поэтому такие газы во всей области температур вплоть до температуры сжижения являются невырожденными и подчиняются классической статистике Максвелла-Больцмана.

Пример. Вычислим интервал между соседними энергетическими уровнями свободных электронов в металле при $T=0$ вблизи уровня Ферми. Считайте, что концентрация свободных электронов $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Решение: Для решения задачи воспользуемся выражением $\Delta n = \frac{\sqrt{2}m_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}\Delta E$, где ΔE - разность энергий между ближайшими энергетическими уровнями, а Δn - изменение числа электронов при переходе на соседний уровень. Поскольку на каждом уровне при $T=0$ находится два электрона, то $\Delta n = 2$. Подставляя в приведенное соотношение выражение для энергии Ферми получаем $\Delta E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e} \frac{1}{(3\pi^2n)^{1/3}} \approx 2 \cdot 10^{-22}$ эВ. Это настолько ничтожно малая величина, что обнаружить ее практически невозможно. Поэтому энергетический спектр свободных электронов в металле можно считать непрерывным (квазинепрерывным).