

Квантовая статистика

В классической механике частицы одинаковой природы можно различать, пронумеровав (пометив) можно следить при движении по траектории и в любой момент указать на нужную частицу.

В квантовой механике, в силу принципа неопределенности, нет понятия траектории,

- ⇒ следить и различать невозможно
- ⇒ потеря индивидуальности
- ⇒ глубокие физические следствия.

Квантовая статистика

Рассмотрим систему из двух тождественных частиц.

Координаты одной ξ_1 , другой $\xi_2 \Rightarrow$ Функция $\psi(\xi_1, \xi_2)$, не меняется при перестановке, т.е. не меняются физические свойства системы.

$$\Rightarrow |\psi(\xi_1, \xi_2)|^2 = |\psi(\xi_2, \xi_1)|^2$$

Возможны два случая:

симметричная ψ – функция

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_2, \xi_1),$$

и антисимметричная ψ – функция

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = -\psi(\xi_2, \xi_1).$$

Квантовая статистика

Частицы с целым и нулевым спином могут находиться в пределах одной системы в неограниченном количестве. Подчиняются **статистике Бозе – Эйнштейна**, называются **бозонами**, описываются **симметричной функцией**.

Частицы с полуцелым спином (электроны, нуклоны) описываются **антисимметричными Ψ – функциями**, находятся в квантовых состояниях поодиночке (**принцип Паули**). Подчиняются **статистике Ферми – Дирака** и называются **фермионами**.

Квантовая статистика

Фермионы и **бозоны** при размещении по ячейкам ведут себя по-разному.

Фермионы согласно **принципу Паули**.

Для **бозонов** вероятность рождения в состоянии, где уже есть n бозонов, пропорциональна n (**бозоны** любят накапливаться).

Идеальный **ферми-газ** и идеальный **бозе-газ**.

Количество частиц – N , количество фазовых ячеек Z , число способов, которыми можно распределить N частиц по Z ячейкам – Ω .

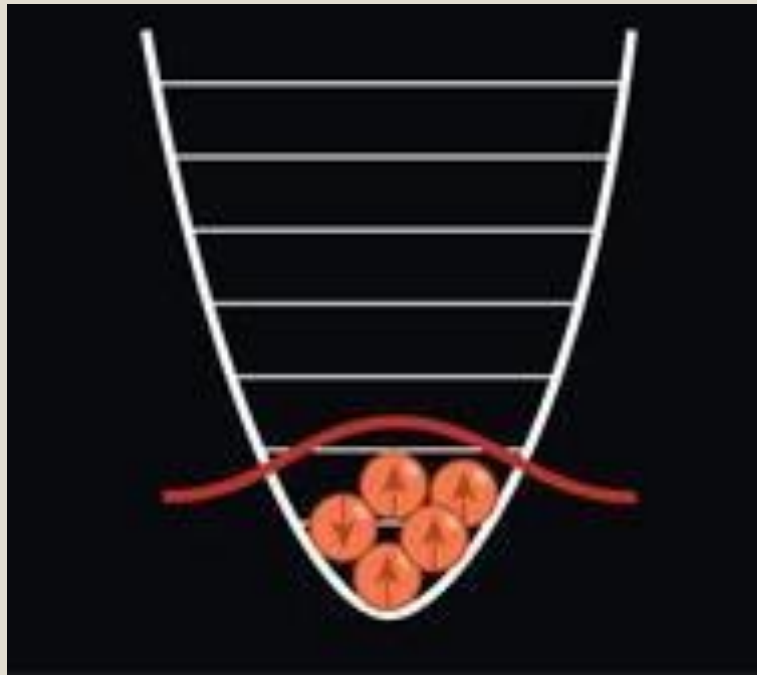
Ω – статистический вес системы.

Задача – его определить, найти $\Omega(N, Z)$.

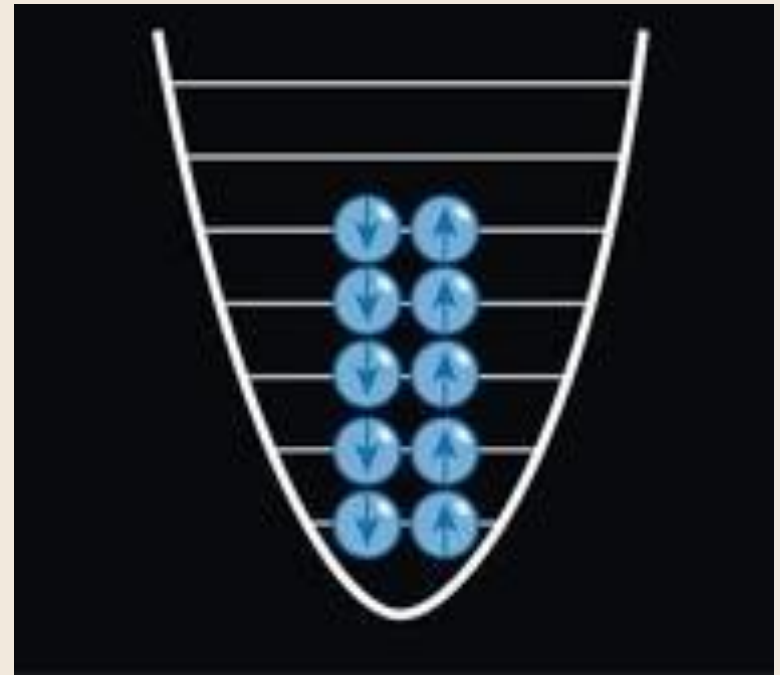
Если $N = Z$, то **фермионы** распределяются только одним способом: по одной частице в ячейку.

Квантовая статистика

Бозоны: В потенциальной яме все бозоны могут занимать один нижний энергетический уровень, образуя конденсат Бозе-Эйнштейна



Фермионы согласно **принципу Паули** на одном уровне могут находиться не более двух частиц с разнонаправленными спинами.



Фазовое пространство

Одной из основных задач статистической физики является нахождение закона распределения частиц по разным квантовым состояниям.

Рассматривается система невзаимодействующих частиц (идеальный газ, невырожденный). Каждая частица может находиться в состояниях с энергиями: $\langle \varepsilon_1 \rangle$, $\langle \varepsilon_2 \rangle$, ...

Равновесному состоянию системы соответствует среднее число заполнений состояний с соответствующими энергиями: $\langle n_1 \rangle$, $\langle n_2 \rangle$, ... (дробные).

Задача заключается в нахождении наиболее вероятного распределения частиц по ячейкам.

Фазовое пространство

Фазовое пространство – шестимерное пространство с взаимно-перпендикулярными осями: x, y, z, p_x, p_y, p_z .

Состояние частицы с координатами x_i, y_i, z_i и импульсами p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} обозначается в этом пространстве точкой.

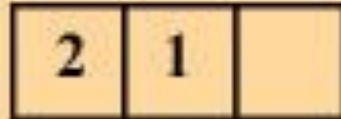
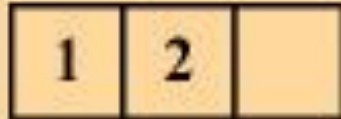
Но из принципа неопределенности:

$$\Delta x \Delta p_x \cdot \Delta y \Delta p_y \cdot \Delta z \Delta p_z = \hbar^3$$

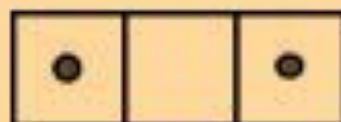
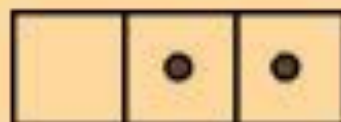
⇒ возможно только определить ячейку, объемом \hbar^3 в фазовом пространстве, в которую попадает частица.

Квантовая статистика

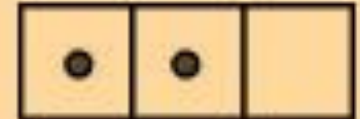
Классические частицы



Бозоны



Фермионы



Квантовая статистика

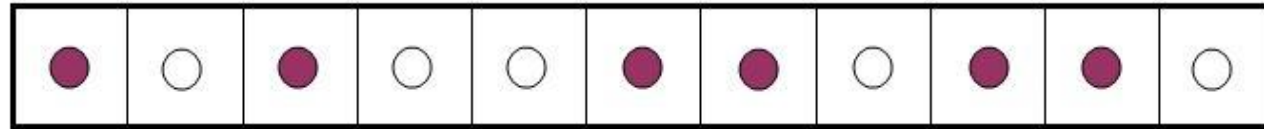
Бозоны

• • •		
	• • •	
		• • •
• •	•	
• •		•
	• •	•
	•	• •
•	• •	
•		• •
•	•	•

Фермионы

•	•		
•		•	
•			•
	•	•	
	•		•
		•	•

Квантовая статистика



Для **бозонов** считаем все возможные перестановки частиц и перегородок $\Rightarrow (N + Z - 1)!$, ничего не меняют перестановки между собой частиц и между собой перегородок \Rightarrow

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

Для **фермионов** считаем все возможные перестановки ячеек (пустых и занятых) $\Rightarrow Z!$, перестановки местами частиц $N!$ и пустых ячеек $(Z - N)!$ ничего не меняют. \Rightarrow

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

Квантовая статистика

Энергия частицы ε зависит от координат и импульса $\varepsilon = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$.

По аналогии с уравнением поверхности в трехмерном пространстве: $f(x, y, z) = \text{const}$, Гиперповерхность в фазовом пространстве, все точки которой соответствуют одной и той же энергии частицы.

Между двумя близкими поверхностями

$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \varepsilon_i$ и $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$ образуется тонкий энергетический слой. Все пространство разбивается на такие слои. В пределы тонкого слоя попадает

Z_i ячеек и N_i частиц. \Rightarrow

$$\Omega_{Bi} = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{(Z_i - 1)! N_i!}$$

$$\Omega_{Fi} = \frac{Z_i!}{(Z_i - N_i)! N_i!}$$

Квантовая статистика

Статистический вес системы равен произведению

$$\Omega_B = \prod \Omega_{Bi} = \prod \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{(Z_i - 1)! N_i!} \quad \Omega_F = \prod \frac{Z_i!}{(Z_i - N_i)! N_i!}$$

Надо найти наиболее вероятное распределение частиц по ячейкам, т.е. найти максимум этого выражения при условиях: $\sum N_i = N$ и $\sum \varepsilon_i N_i = E$.

То же самое: искать максимум энтропии: $S = k \ln \Omega. \Rightarrow$

$$S_B = k \sum [\ln(N_i + Z_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(Z_i - 1)!]$$

$$S_F = k \sum [\ln Z_i! - \ln N_i! - \ln(Z_i - N_i)!]$$

Квантовая статистика

После сложных математических преобразований (формула Стирлинга, множители Лагранжа) получаются формулы:

Для **бозонов**:

$$\frac{N_i + Z_i - 1}{N_i} = \exp\left(\frac{\beta\varepsilon_i - \alpha}{k}\right)$$

Для **фермионов**:

$$\frac{Z_i - N_i}{N_i} = \exp\left(\frac{\beta\varepsilon_i - \alpha}{k}\right)$$

$$\beta = \frac{1}{T} \quad \alpha = \frac{\mu}{T}$$

Квантовая статистика

Распределение
Бозе – Эйнштейна.

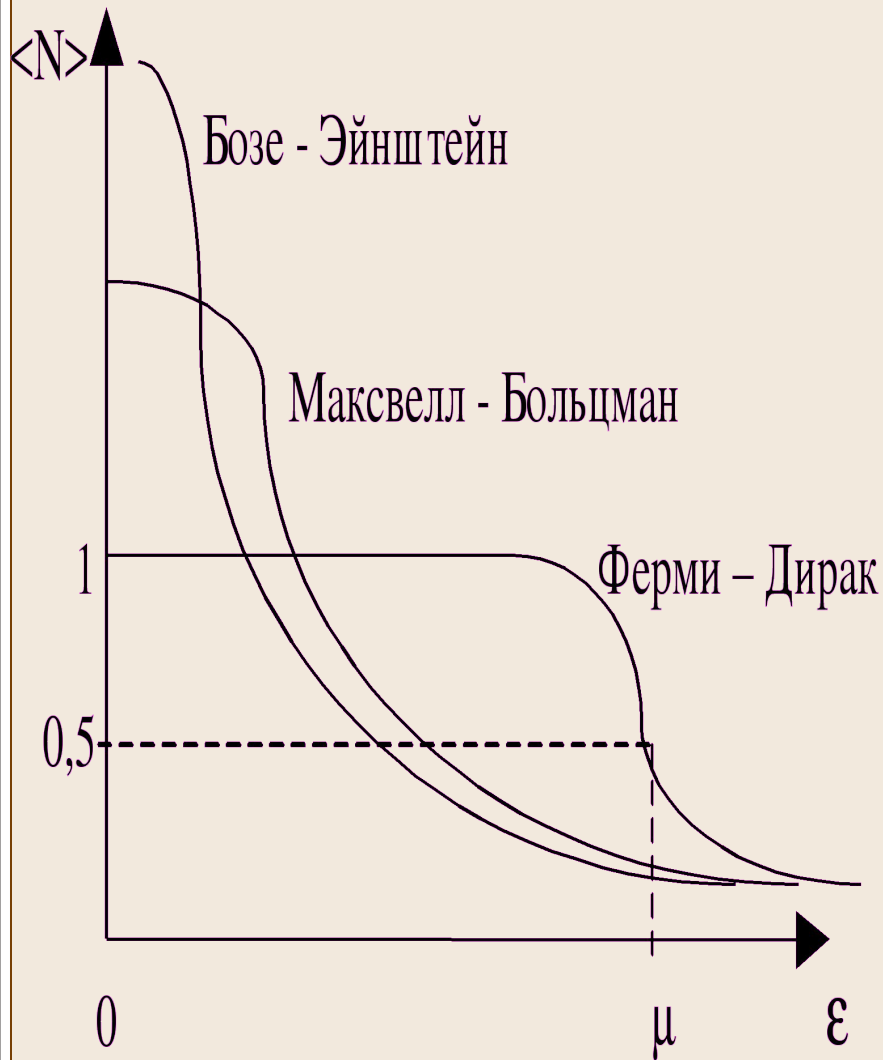
$$\langle n_i \rangle_B = \frac{1}{\exp\left[\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{kT}\right] - 1}$$

Распределение
Ферми- Дирака

$$\langle n_i \rangle_F = \frac{1}{\exp\left[\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{kT}\right] + 1}$$

Отличаются только знаком в знаменателе.

Квантовая статистика



При малых по сравнению с единицей числах заполнения, единицей в знаменателе можно пренебречь, \Rightarrow оба распределения переходят в распределение Больцмана.

Квантовая статистика

Параметр распределения μ называется химическим потенциалом. Является функцией температуры, определяется, как и энергия частицы, с точностью до аддитивной постоянной.

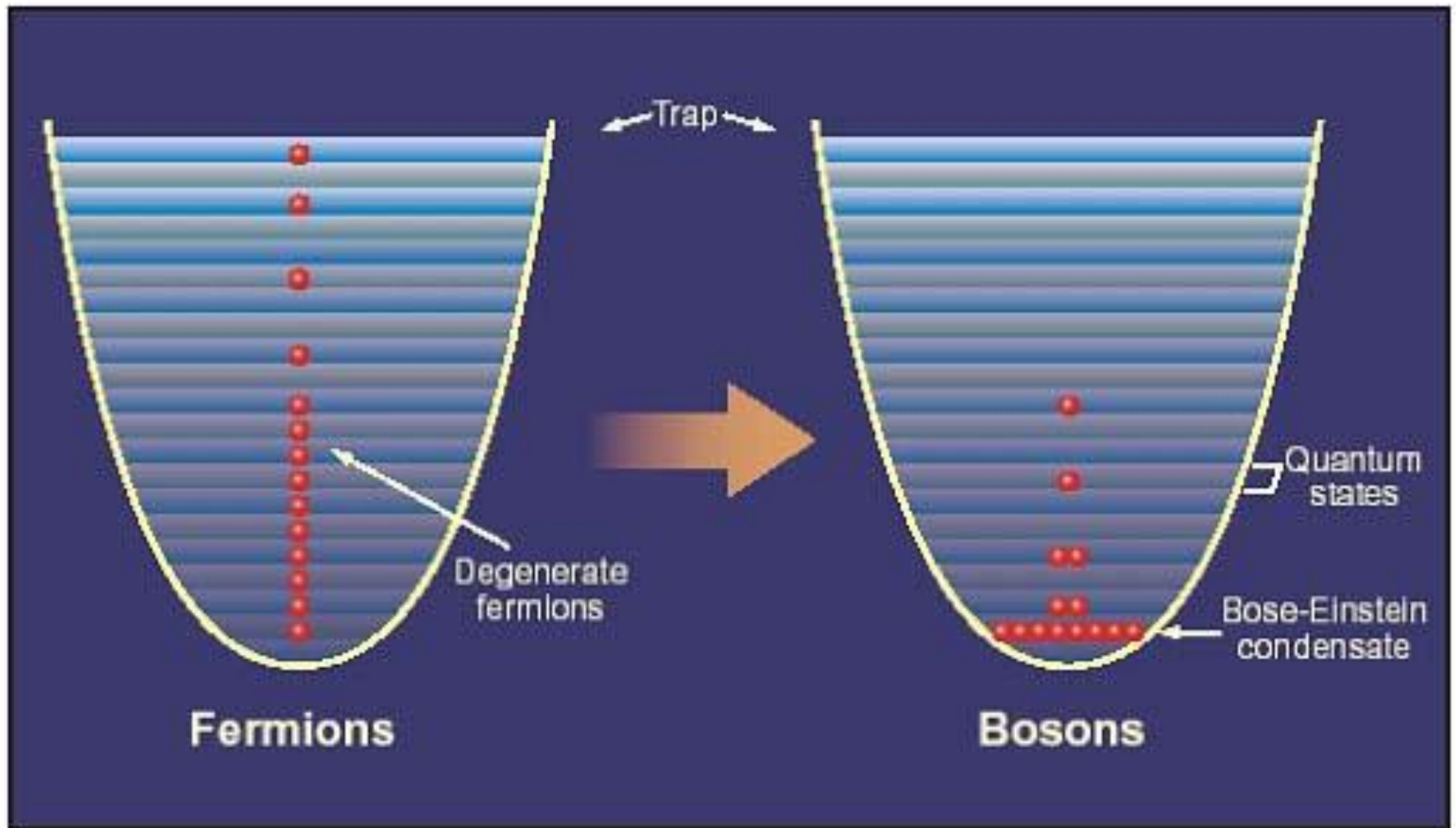
Для фермионов при абсолютном нуле μ может быть только положительной величиной (иначе $\langle n_i \rangle = 0$).

Химический потенциал для бозонов, наоборот, не может быть положительным (некоторые заполнения будут отрицательными). Более того, если число частиц переменное и $\sum N_i \neq N \Rightarrow \mu = 0$

для бозе-газа с переменным числом частиц

$$\langle n_i \rangle_B = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) - 1}$$

Квантовая статистика



Фотонный газ и формула Планка

При обычных (не лазерных) интенсивностях световые волны не возмущают друг друга. \Rightarrow равновесное излучение в полости можно представить как идеальный фотонный газ.

Энергия фотона $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$

Число фотонов не является заданной константой, т.к. стенки полости поглощают и испускают фотоны. \Rightarrow распределение их описывается формулой:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) - 1}$$

Фотонный газ и формула Планка

Энергия фотона не зависит от координат и от направления движения, \Rightarrow изоэнергетическая поверхность представляет сферу в пространстве импульсов. \Rightarrow объем тонкого энергетического слоя:

$$\Delta V_\mu = V \cdot 4\pi p^2 dp$$

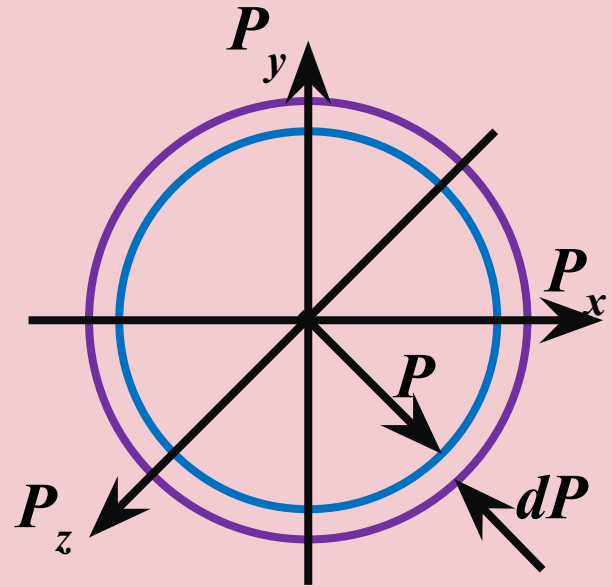
Число ячеек Z_i в этом слое определяется как

$$2 \cdot \Delta V_\mu / h^3,$$

т.к. в каждой ячейке два состояния фотона

с разной поляризацией. \Rightarrow

$$Z_i = \frac{8\pi p_i^2 dp}{8\pi^3 \hbar^3} V = V \frac{p_i^2 dp}{\pi^2 \hbar^3};$$



Фотонный газ и формула Планка

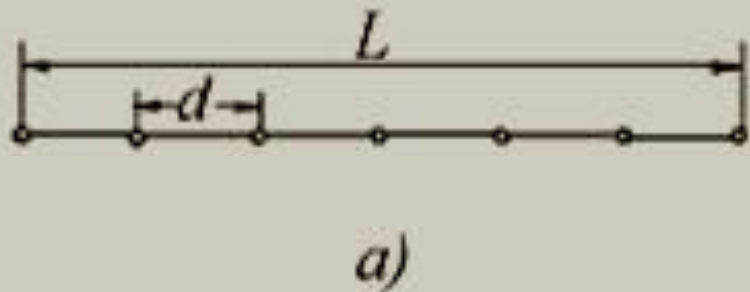
Учитывая $p_i = \frac{\hbar \omega_i}{c}$; $\Rightarrow dp_i = \frac{\hbar d\omega_i}{c}$;

$$Z_i = V \frac{\omega_i^2 d\omega}{\pi^2 c^3}; \quad \text{и} \quad \Delta E_i = Z_i \cdot \langle n_i \rangle \cdot \hbar \omega_i \Rightarrow$$
$$\Delta E_i = V \frac{\hbar \omega_i^3 d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1};$$

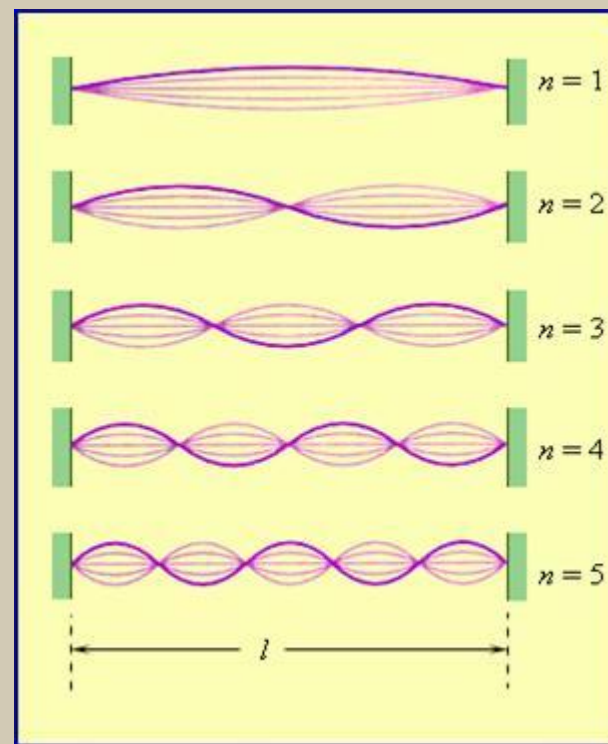
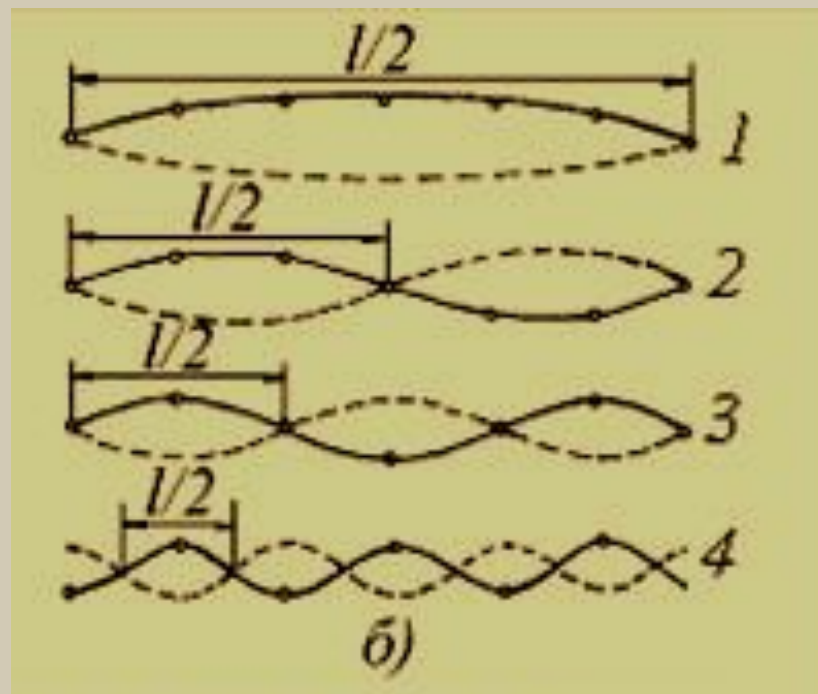
Совпадает с формулой Планка.

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1};$$

Фононный газ и формула Дебая



Аналогично, колебания кристаллической решетки можно представить как фононный газ.



Фононный газ и формула Дебая

Хотя **фононы** – квазичастицы, они подчиняются той же статистике и к ним применяется распределение **Бозе – Эйнштейна**

$$Z_i = V \frac{3\omega_i^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}; \quad (\text{Три вида поляризации})$$

$$\Delta E_i = V \frac{3\omega_i^3 d\omega}{2\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1};$$

$$E = E_0 + V \frac{3\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_i^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1};$$

$$\omega_m^3 = v^3 \cdot 6\pi^2 n; \quad \Rightarrow \text{Формула Дебая.}$$

Фононный газ и формула Дебая

Плотность энергии
Для упругих волн в
кристалле:

$$u = \int \langle \varepsilon(\omega) \rangle dN_\omega$$

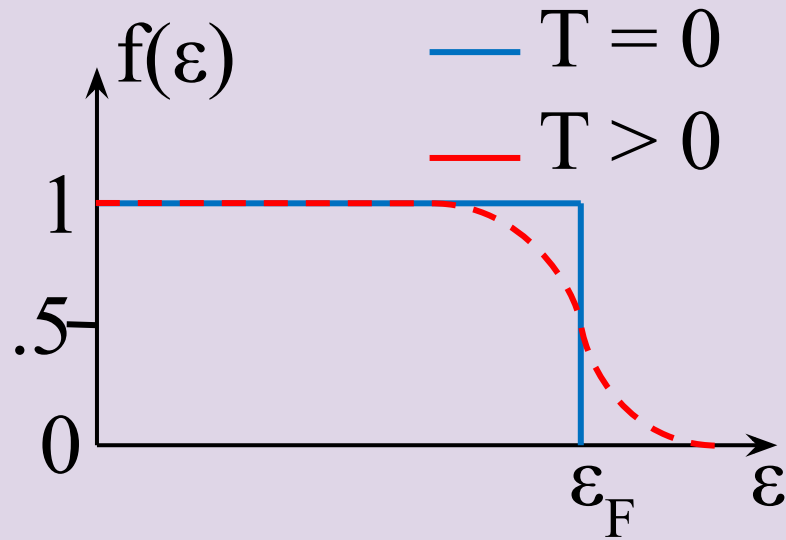
$$u = \frac{9n}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{2} \varepsilon \omega + \frac{\varepsilon \omega}{e^{kT} - 1} \right) \omega^2 d\omega =$$

$$= u_0 + \frac{3\varepsilon}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3}{e^{kT} - 1} d\omega =$$

$$u_0 + \frac{3\varepsilon}{2\pi^2 v^3} \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^4 \int_0^{\omega_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = u_0 + BT^4$$

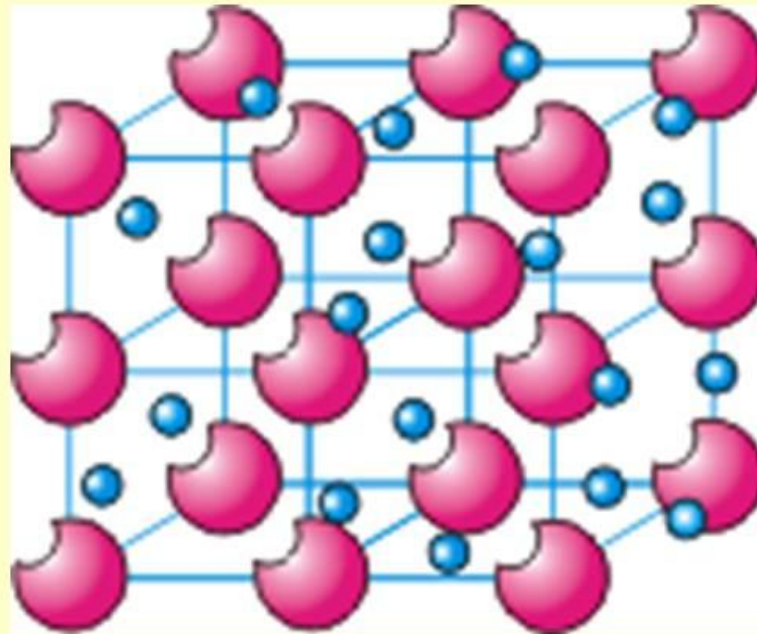
Распределение Ферми-Дирака

$$\langle n_i \rangle_F = f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}$$



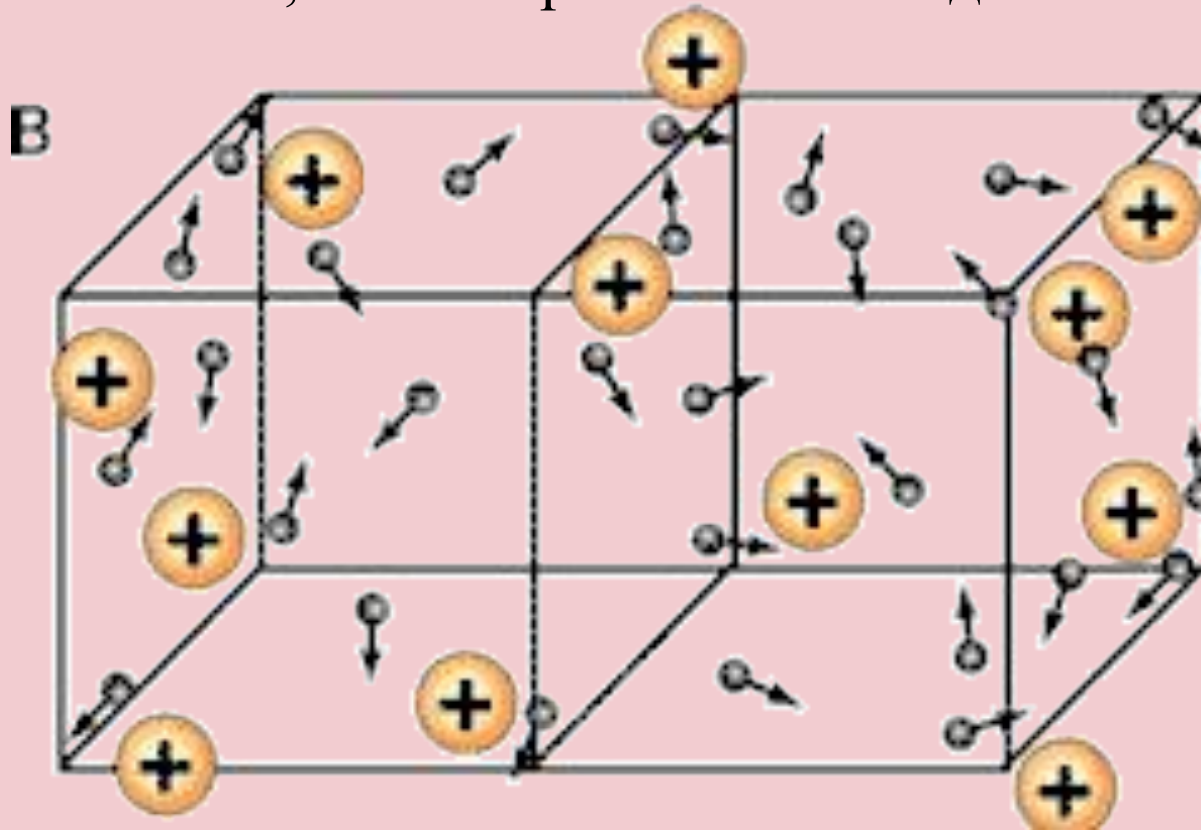
Электронный газ в металлах

Ионы металла расположены упорядоченно, образуя кристаллическую решетку. Внутри нее и находится "электронный газ".



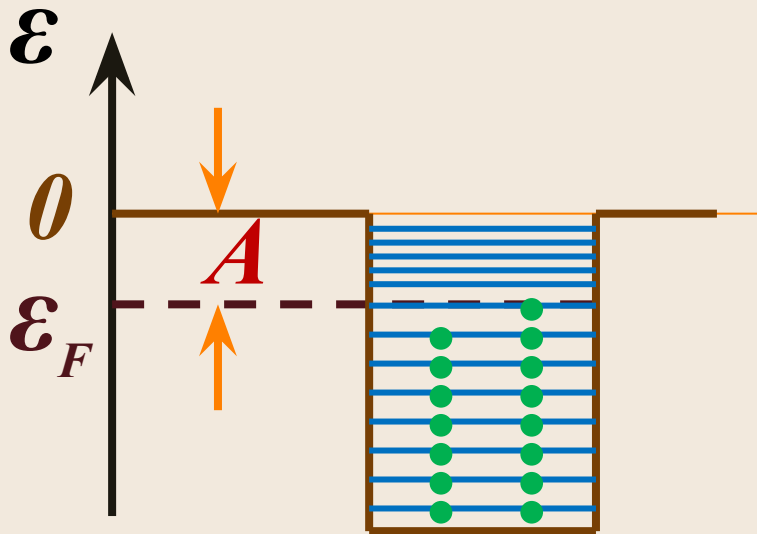
Электронный газ в металлах

Валентные электроны в металлах свободно перемещаются в пределах образца и обуславливают его проводимость, \Rightarrow электроны проводимости. Они ведут себя подобно молекулам идеального газа, \Rightarrow электронный газ = идеальный **ферми – газ**.



Электронный газ в металлах

Металлический образец представляет собой для электронов трехмерную потенциальную яму, \Rightarrow квантование энергии.



Электроны распределяются по энергетическим уровням в соответствии с **функцией Ферми – Дирака**. Электроны обладают одной и той же энергией в двух состояниях, различающихся спином. \Rightarrow Среднее число на уровне с энергией ε_i :

параметр μ обозначен ε_F
(энергия Ферми).

$$\langle n_i \rangle = \frac{2}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}\right) + 1}$$

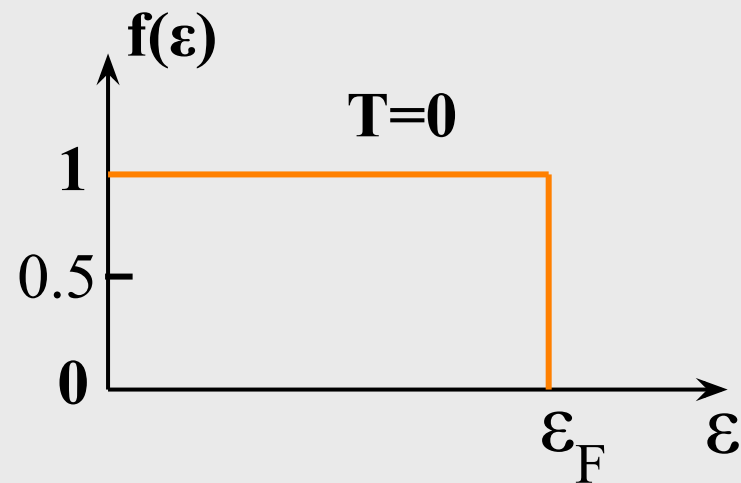
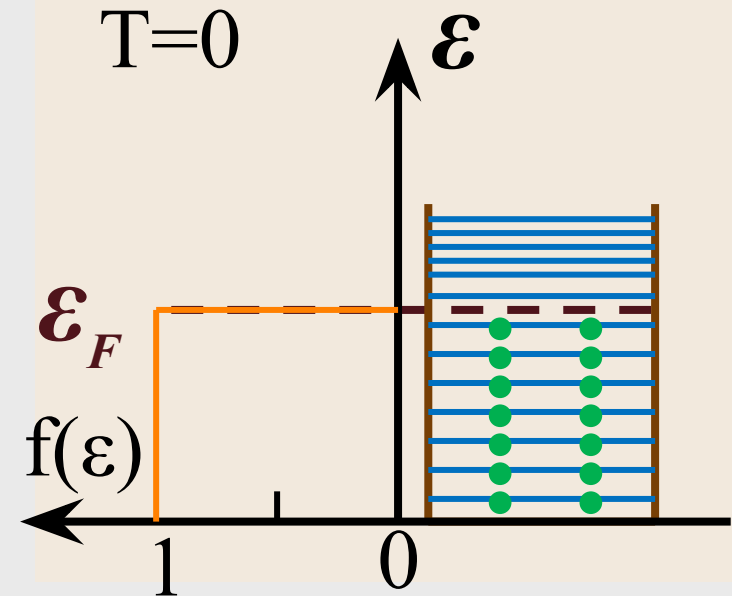
Электронный газ в металлах

При абсолютном нуле электроны располагаются попарно на самых низких уровнях:

$$\langle n_i \rangle = 2 \text{ если } \varepsilon_i < \varepsilon_F$$

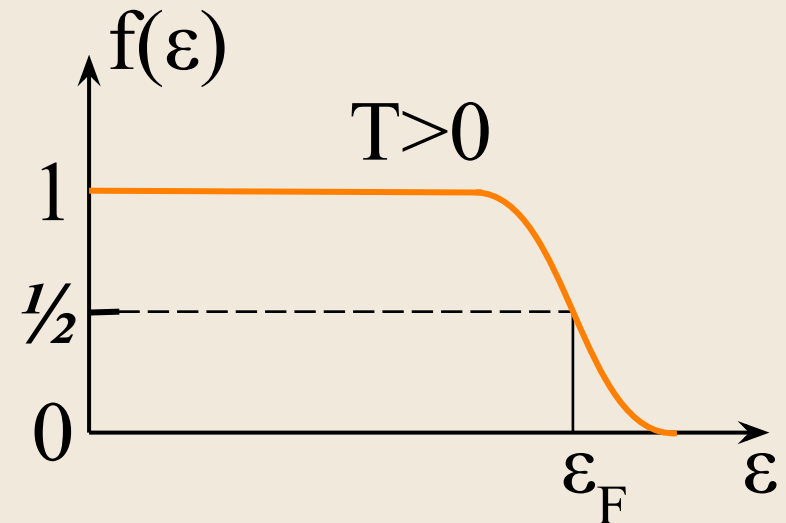
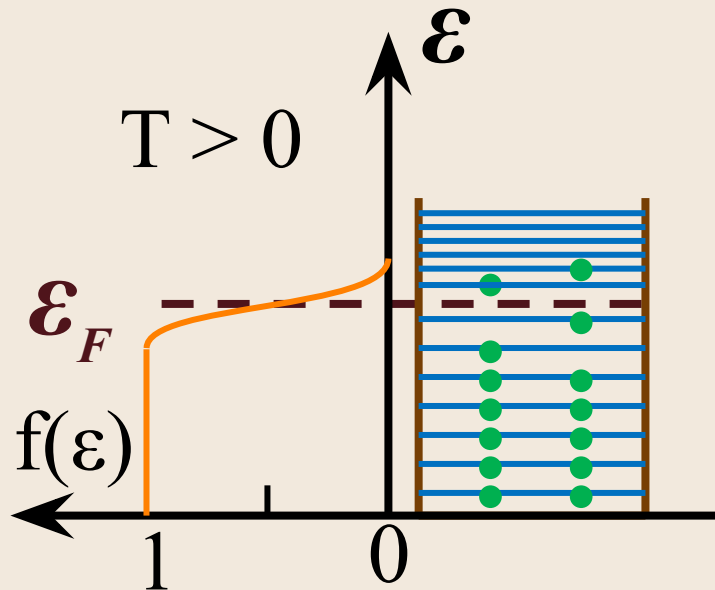
$$\langle n_i \rangle = 0 \text{ если } \varepsilon_i > \varepsilon_F$$

$$\Rightarrow \text{при } T = 0 \quad \varepsilon_F = \varepsilon_{max}$$



Теплоемкость электронного газа

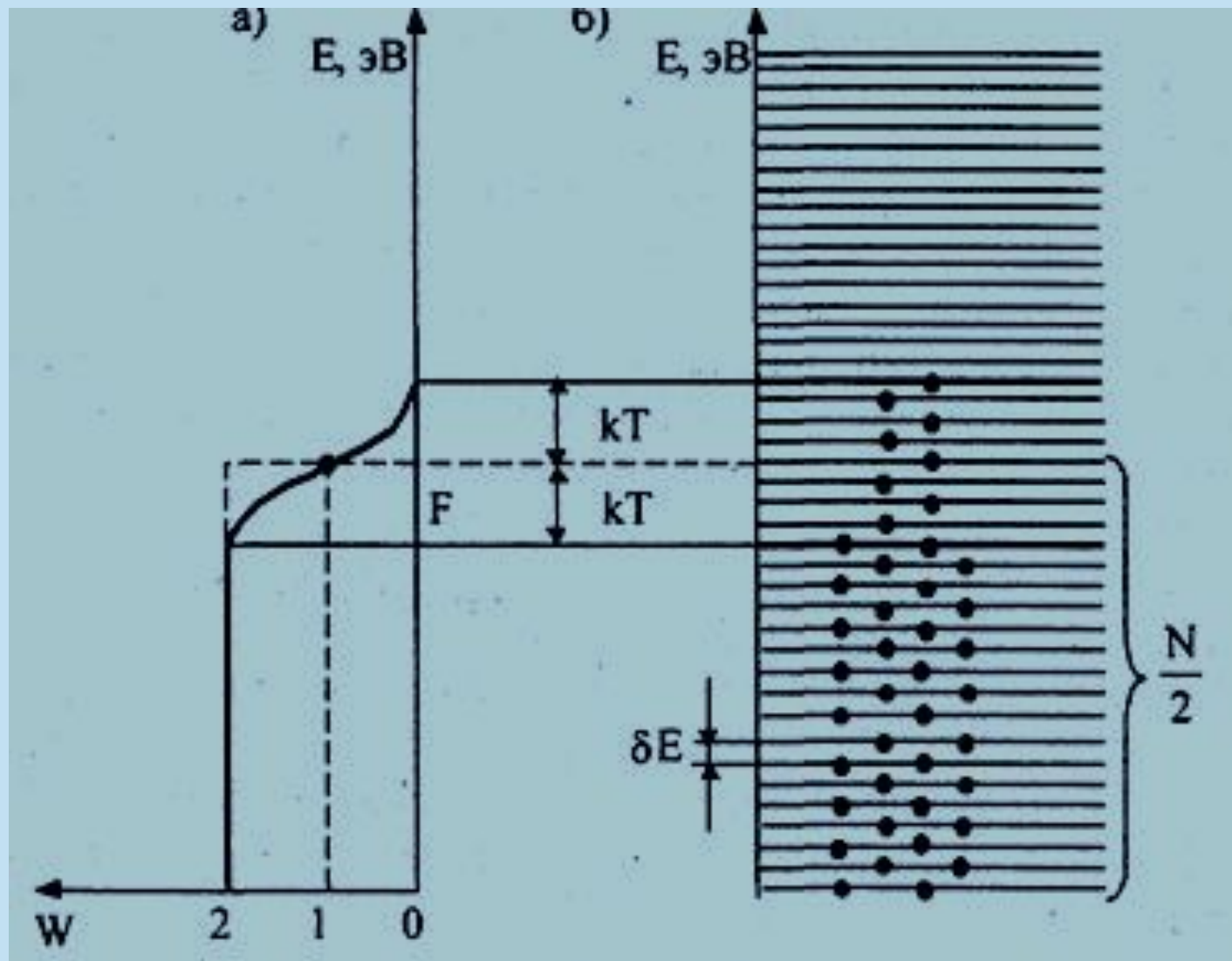
При температурах $T \neq 0$ отличие наблюдается лишь в области порядка kT .



при $\epsilon_i = \epsilon_F$; $\langle n_i \rangle = 1/2$ независимо от T .

Определение: Уровень Ферми – это энергия, при которой функция распределения Ферми – Дирака $f = 1/2$.

Электронный газ в металлах



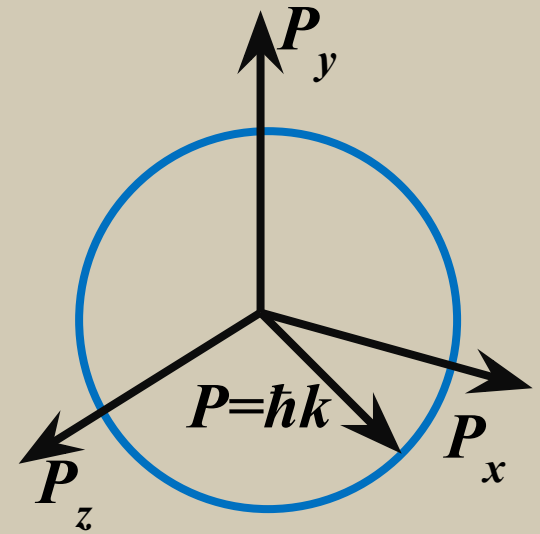
Электронный газ в металлах

Для свободных электронов $U = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi;$

$$\psi(r) = c \exp(ikr);$$

$$k = \frac{p}{\hbar}; \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m};$$

В случае свободных электронов
изоэнергетическая поверхность $\varepsilon_i = \varepsilon_F$
в k - пространстве имеет форму сферы:



поверхность
Ферми $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_F;$

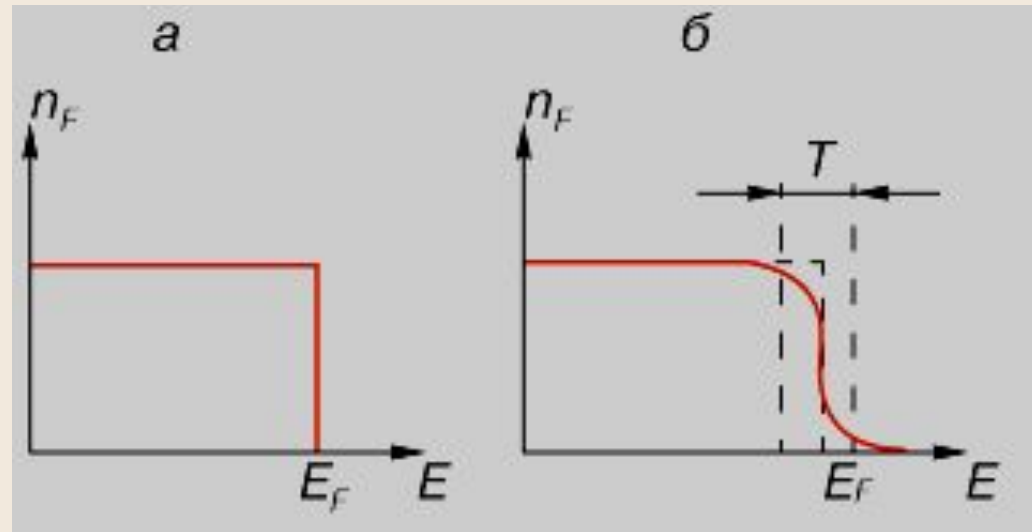
При $T = 0$ отделяет состояния,
заполненные электронами, от
незаполненных.

Электронный газ в металлах

Т.к. каждой ячейке соответствуют два состояния с разными спинами, \Rightarrow число состояний

$$Z_i = 2 \frac{\Delta V_{\mu i}}{h^3} = V \frac{p_i^2 dp}{\pi^2 \hbar^3} = V \frac{m(2m\varepsilon_i)^{1/2} \Delta\varepsilon_i}{\pi^2 \hbar^3} = A \varepsilon_i^{1/2} \Delta\varepsilon_i;$$

где $A = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2};$



Электронный газ в металлах

при $T = 0$ заполнены N нижних состояний $N = nV$,
где n – концентрация свободных электронов,

$$N = \sum Z_i$$

т.к. $\Delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i \Rightarrow N = A \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} A \varepsilon_F^{3/2}; \Rightarrow$

$$\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}; \quad \text{Для концентрации } n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$$
$$\varepsilon_F = 5 \text{ эВ.} \Rightarrow$$

температура Ферми $T_F = 6 \cdot 10^4 \text{ K}$

$$T_F = \frac{\varepsilon_F(0)}{k}$$

Электронный газ в металлах

Средняя энергия электронов при абсолютном нуле:

$$E = \sum Z_i \varepsilon_i = A \sum \varepsilon_i^{3/2} \Delta \varepsilon_i;$$

$$E = A \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} A \varepsilon_F^{5/2}; \quad \Rightarrow \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{5} \varepsilon_F(0)$$

$= 3 \text{ эВ}$, соответствует $2.5 \cdot 10^4 \text{ К}$

Уровень ферми слабо зависит от температуры, при $kT \ll \varepsilon_F$

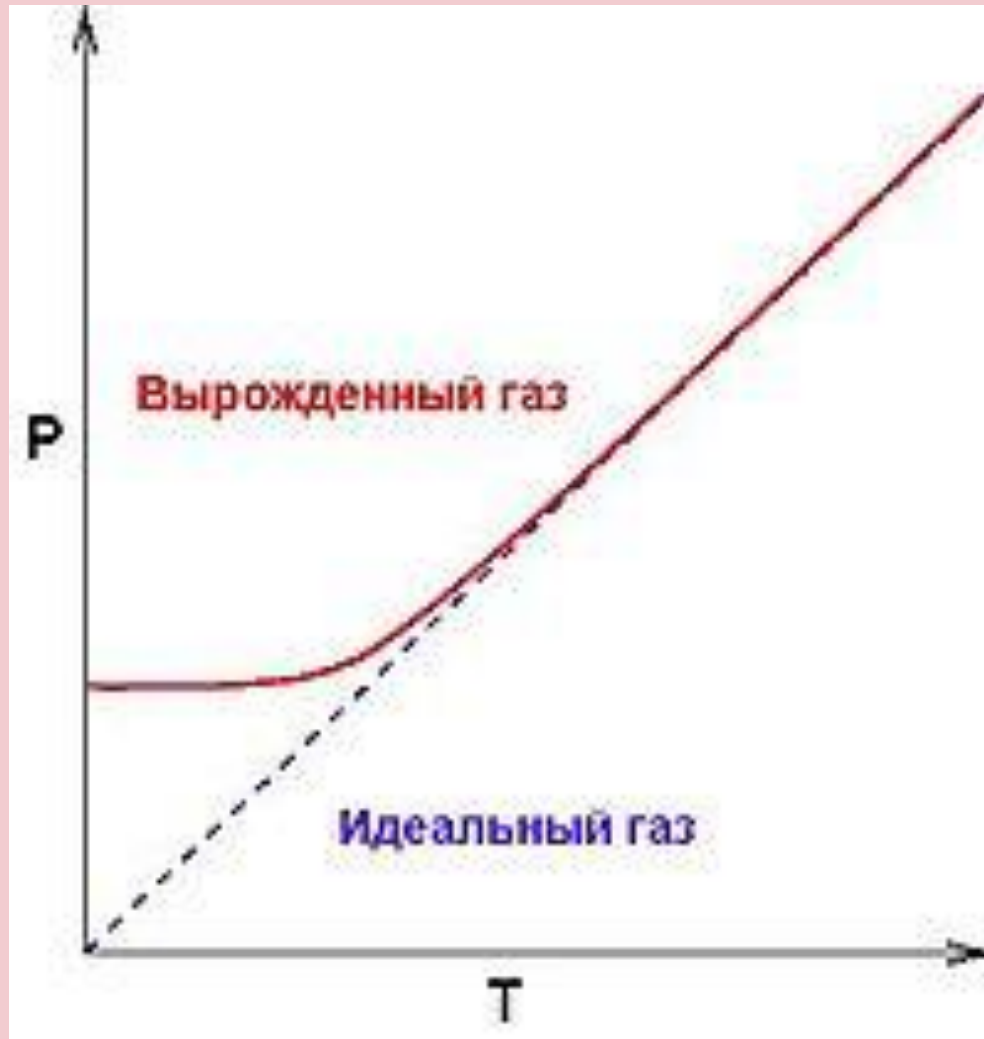
$$\varepsilon_F = \varepsilon_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right] \approx \varepsilon_F(0);$$

Электронный газ в металлах

Таблица 3.1

Металла	Энергии Ферми, эВ	Температура вырождения электронного газа, К
Cs	1,53	18 000
K	2,14	24 000
Na	3,12	37 000
Li	4,72	55 000
Ag	5,50	64 000
Al	11,9	138 000
Be	14,6	169 000

Электронный газ в металлах

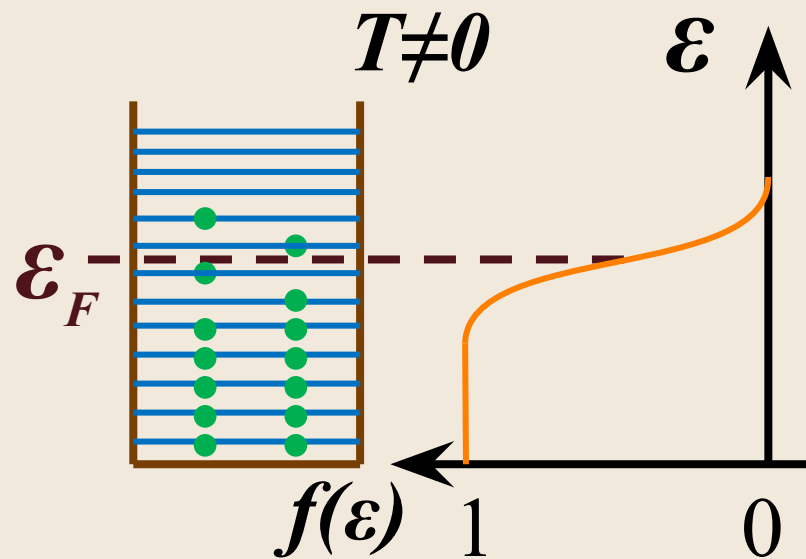
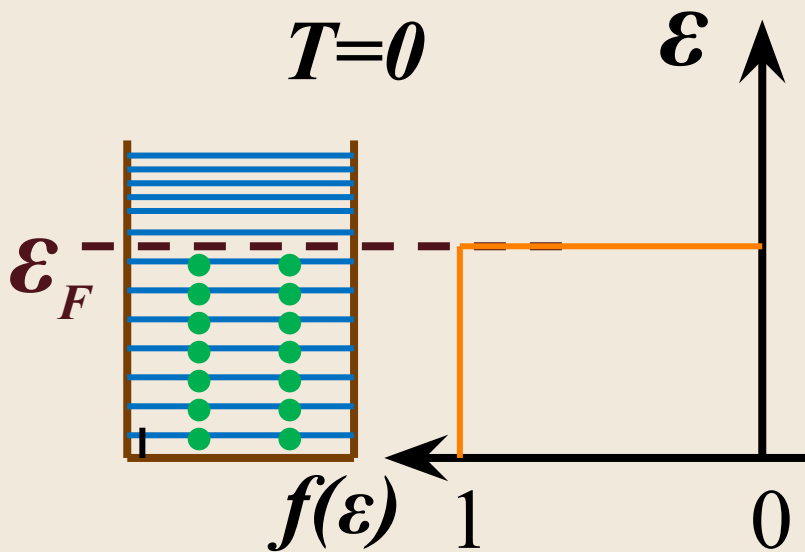


Вырожденным называется идеальный газ, распределение частиц которого по энергиям сильно отличается от классического.

$T \ll T_F \Rightarrow$ вырожденный,
 $T \gg T_F$ не вырожденный.

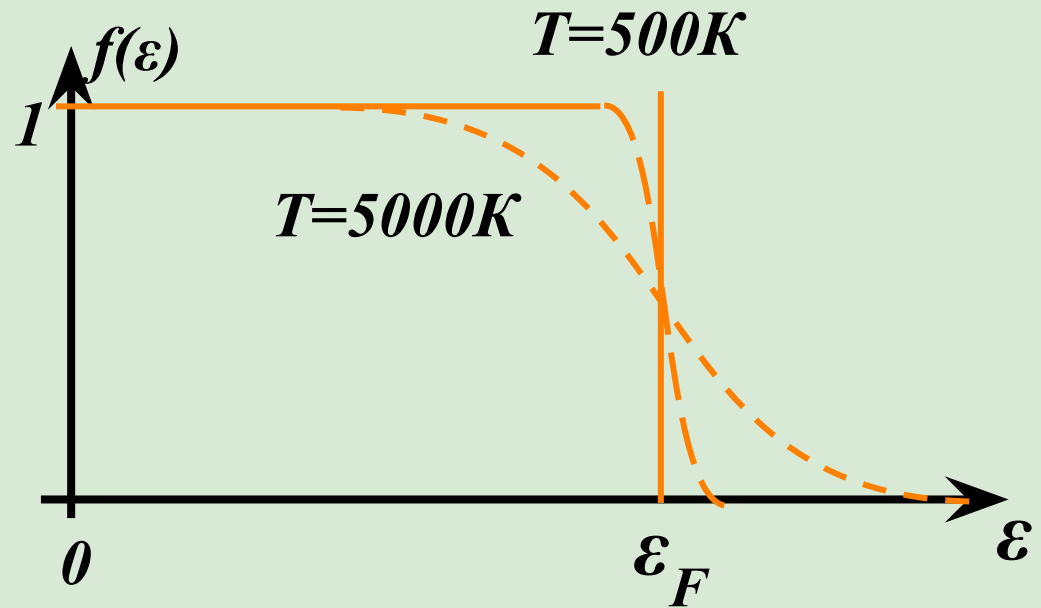
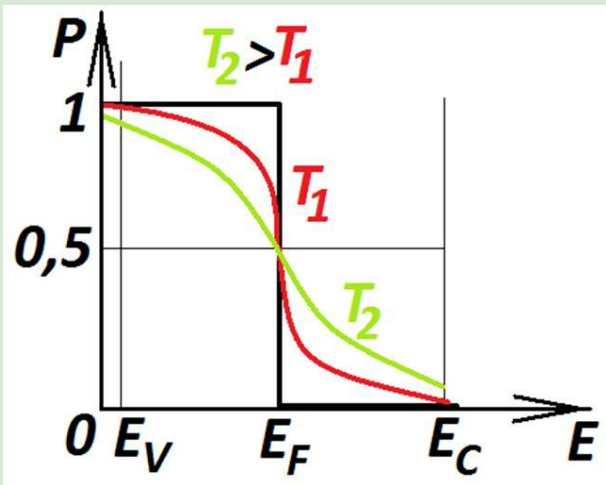
Теплоемкость электронного газа

Т.к. средняя энергия теплового движения при обычных температурах $\sim 1/40$ эВ, то возбуждается только малая часть электронов вблизи уровня Ферми. Основная часть, размещенная в глубоких слоях, остается в прежних состояниях и поглощать энергию при нагревании не будет. \Rightarrow Малая теплоемкость электронного газа в металлах.

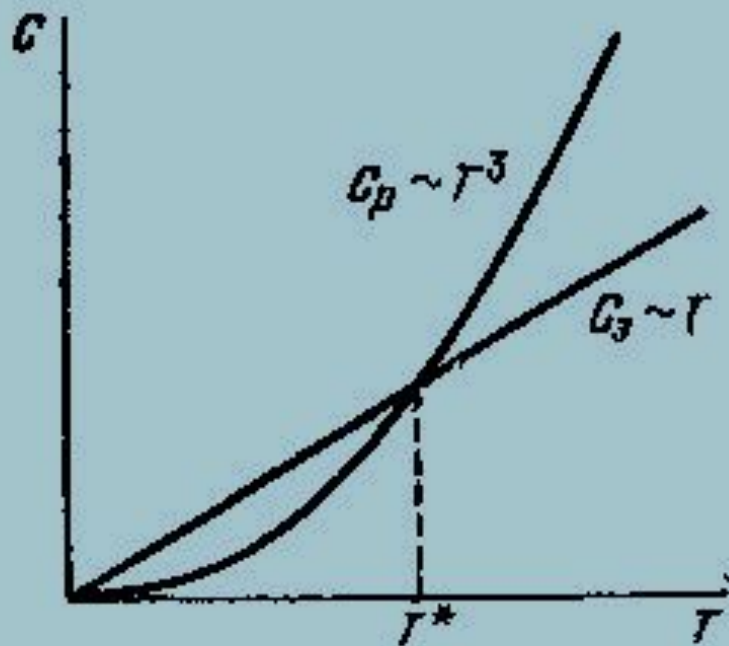


Теплоемкость электронного газа

Относительная доля электронов, обуславливающих теплоемкость, приблизительно равна $kT/\varepsilon_F \Rightarrow$
теплоемкость электронного газа $C_{эл} = C_{кл} T/T_F \sim 1\%$.



Теплоемкость электронного газа



В области низких температур ($T < T^*$) теплоемкость электронов C_e оказывается больше теплоемкости решетки C_p .

