

# 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  $\xi_1$ , 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  $\psi$  – функция

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

и антисимметричная  $\psi$  – 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  $\Psi$  – 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 –  $\Omega$ .

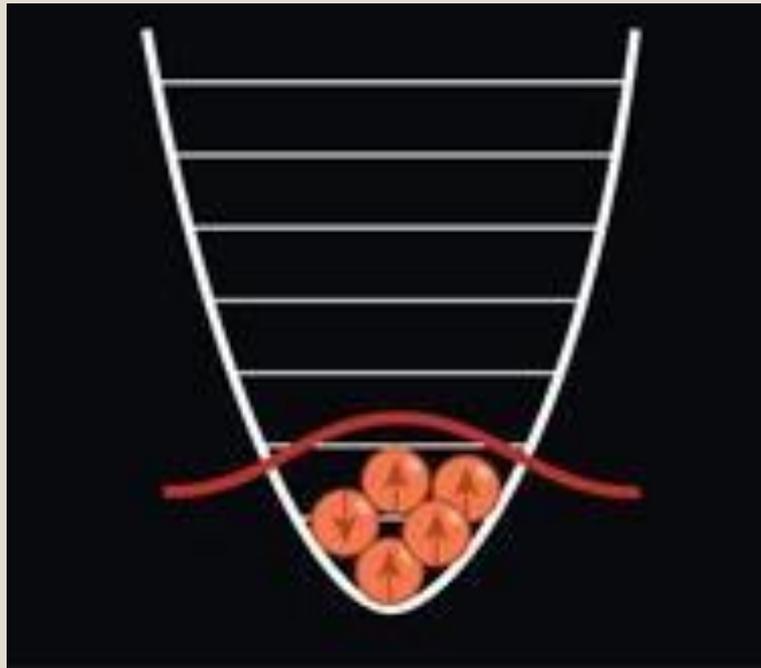
$\Omega$  – статистический вес системы.

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

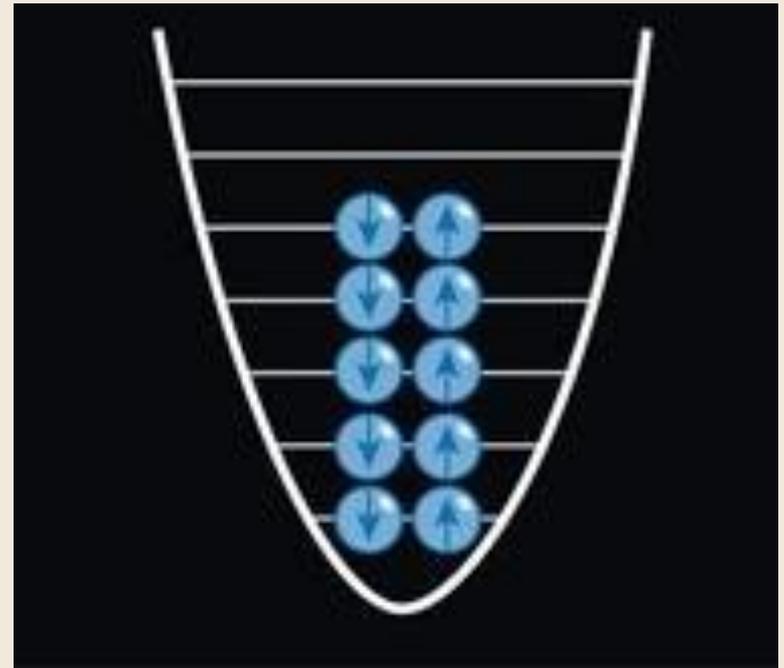
Если  $N = Z$ , то **фермионы** распределяются только одним способом: по одной частице в ячейку.

# 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:  $\langle \varepsilon_1 \rangle, \langle \varepsilon_2 \rangle, \dots$

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

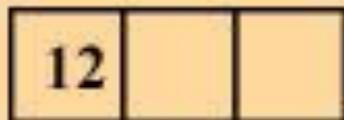
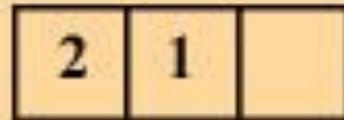
Но из принципа неопределенности:

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

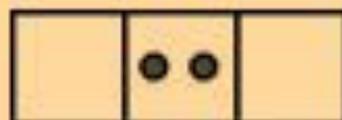
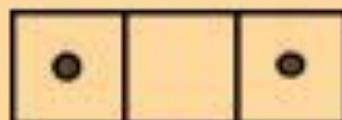
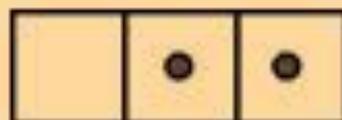
⇒ возможно только определить ячейку, объемом  $\hbar^3$  в фазовом пространстве, в которую попадает частица.

# Квантовая статистика

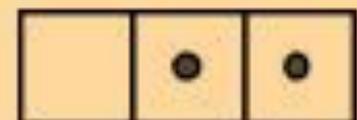
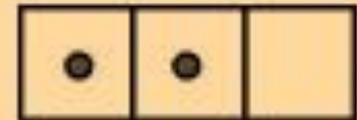
Классические частицы



Бозоны



Фермионы



# Квантовая статистика

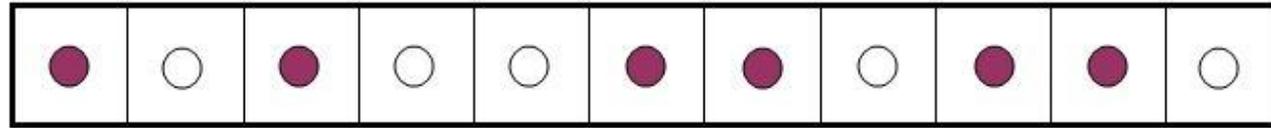
## Бозоны

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

## 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  $\varepsilon$  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.

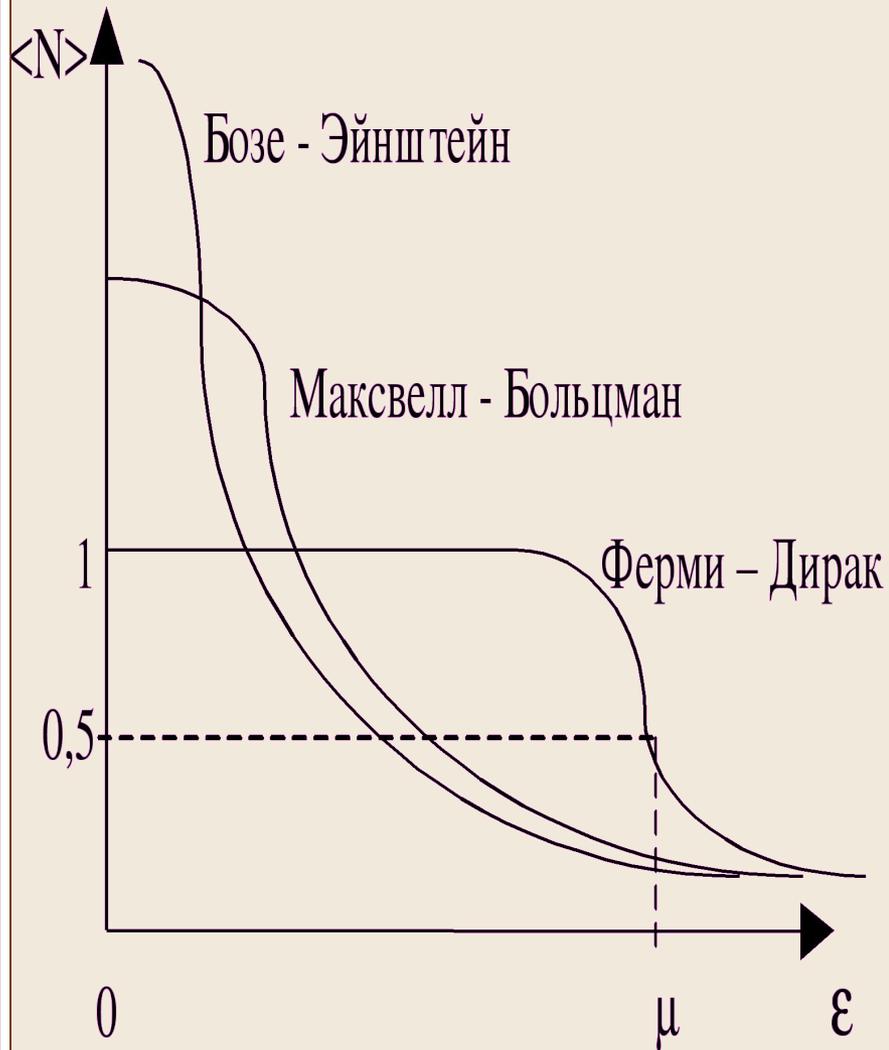
$$\langle n_i \rangle_B = \frac{1}{\exp\left[\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{kT}\right] - 1}$$

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  $\mu$  называется химическим потенциалом. Является функцией температуры, определяется, как и энергия частицы, с точностью до аддитивной постоянной.

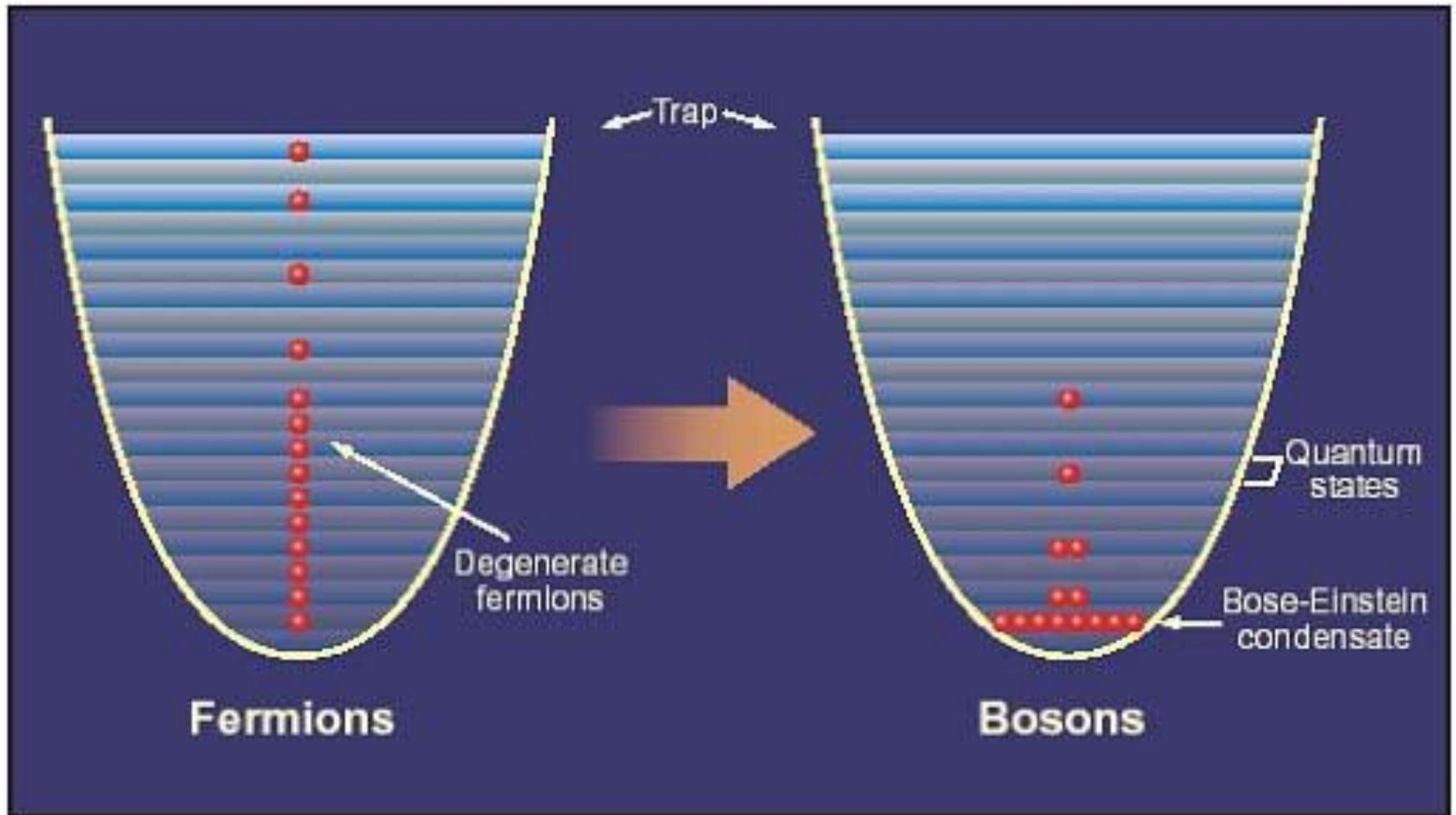
Для фермионов при абсолютном нуле  $\mu$  может быть только положительной величиной (иначе  $\langle n_i \rangle = 0$ ).

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:

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

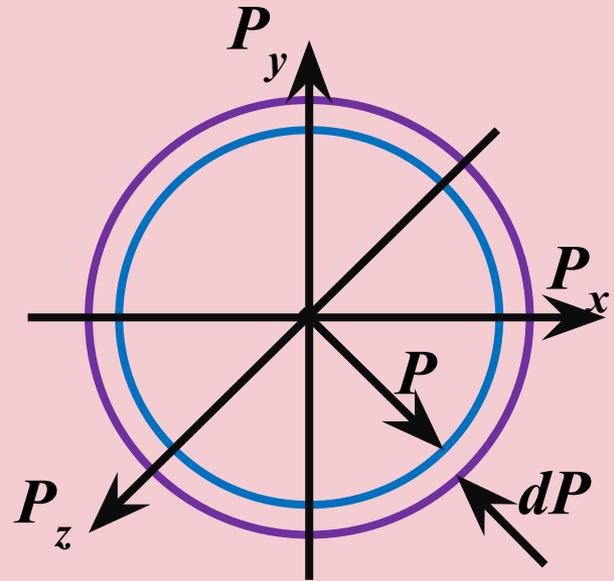
Число ячеек  $Z_i$  в этом слое определяется как

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

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

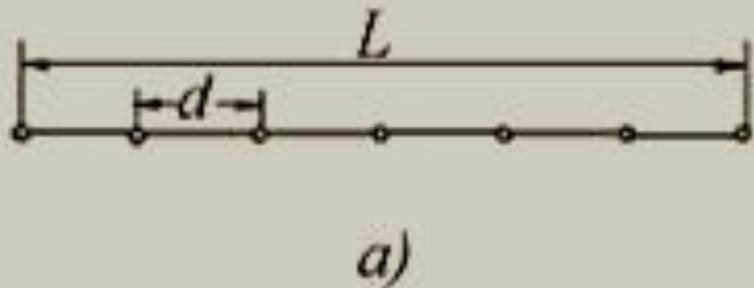
Учитывая  $p_i = \frac{\hbar \omega_i}{c}; \Rightarrow dp_i = \frac{\hbar d\omega_i}{c};$

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

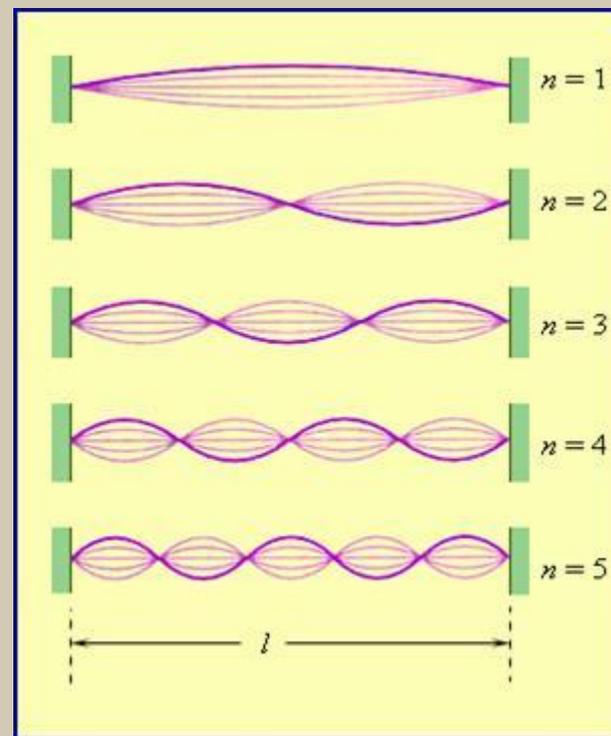
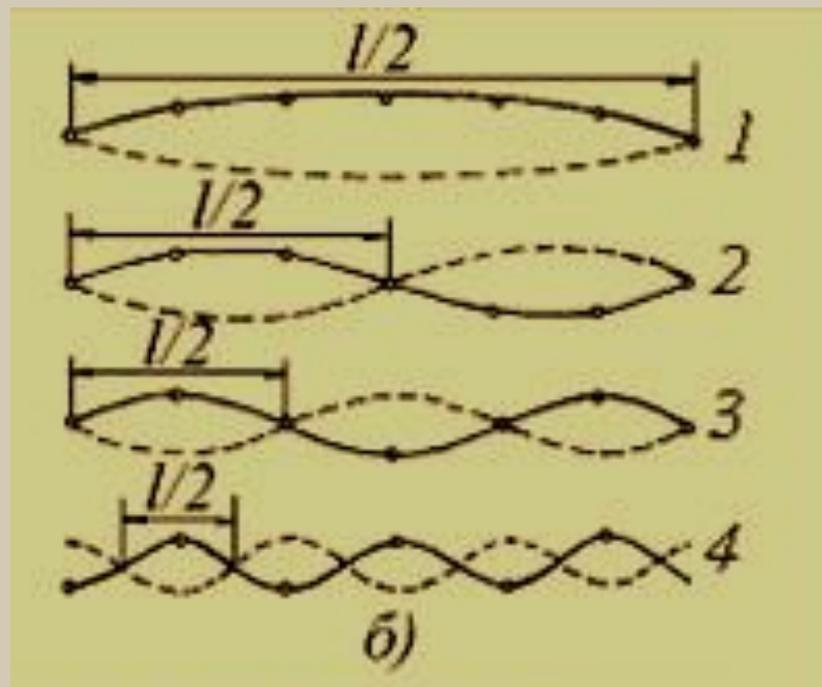
Совпадает с формулой Планка.

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

# 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:

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

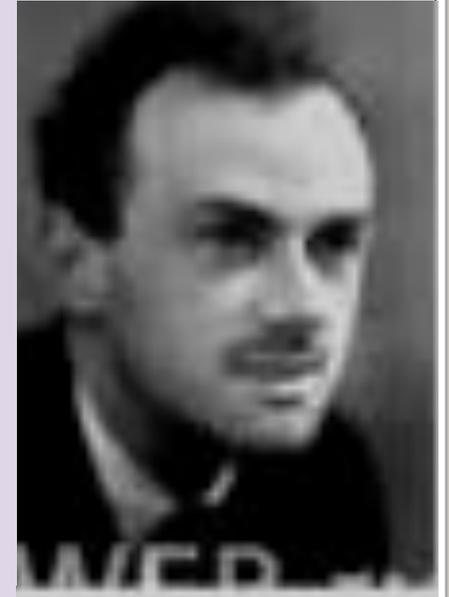
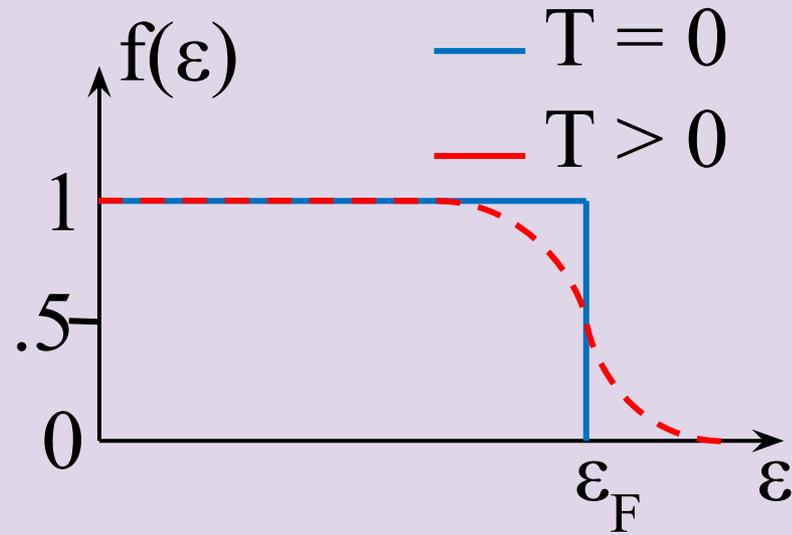
$$u = \frac{9n}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \left( \frac{1}{2} \omega + \frac{\omega}{e^{kT} - 1} \right) \omega^2 d\omega =$$

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

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

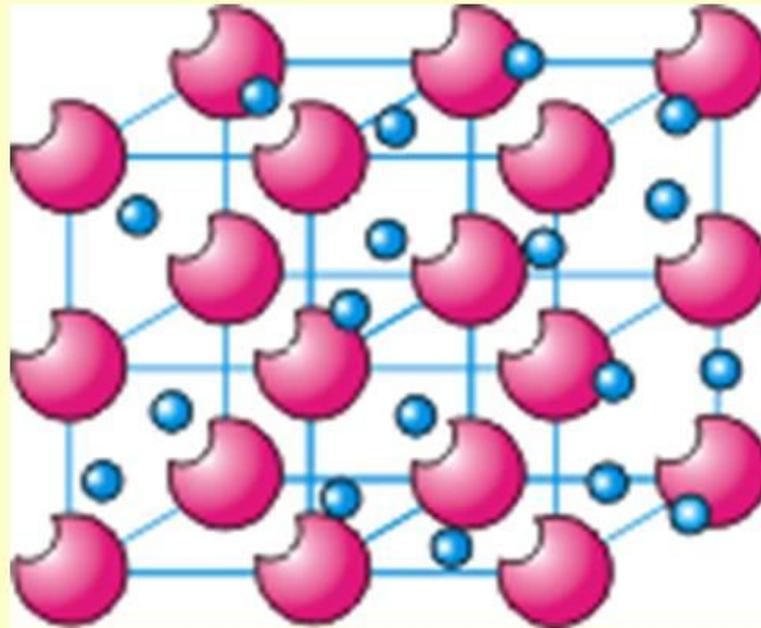
# Распределение Ферми-Дирака

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



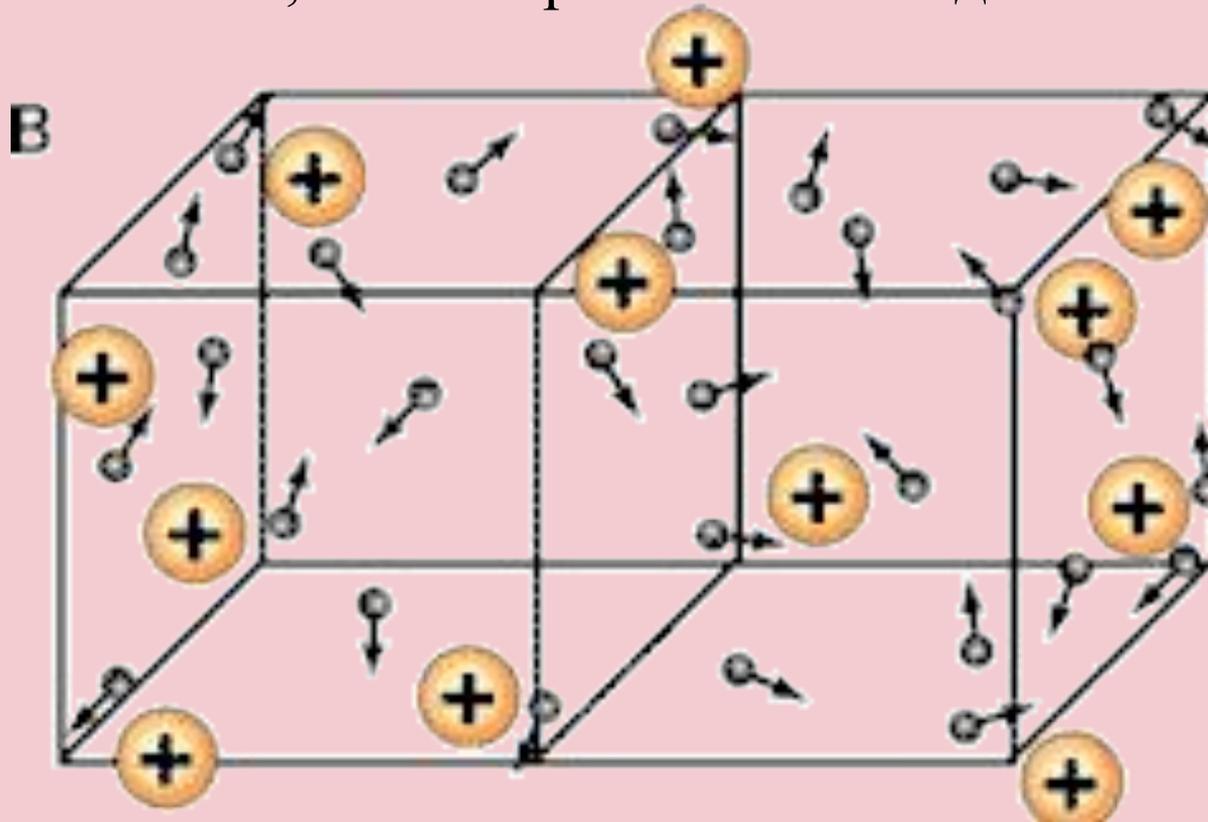
# Электронный газ в металлах

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



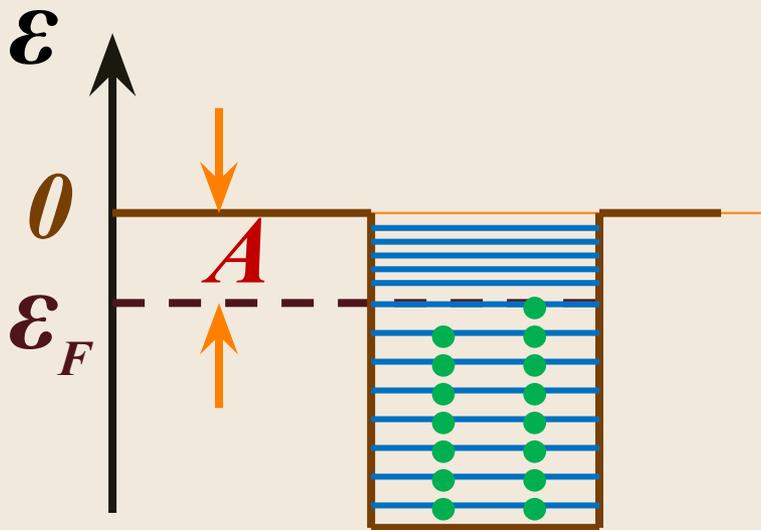
# Электронный газ в металлах

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  $\varepsilon_i$ :

параметр  $\mu$  обозначен  $\varepsilon_F$   
(энергия Ферми).

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

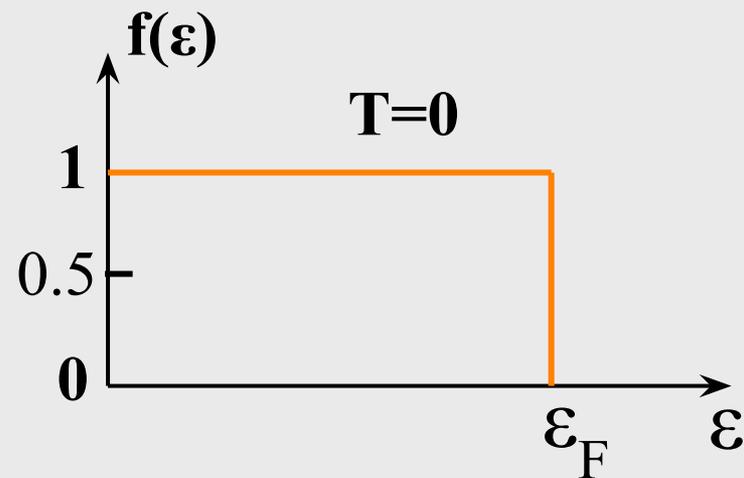
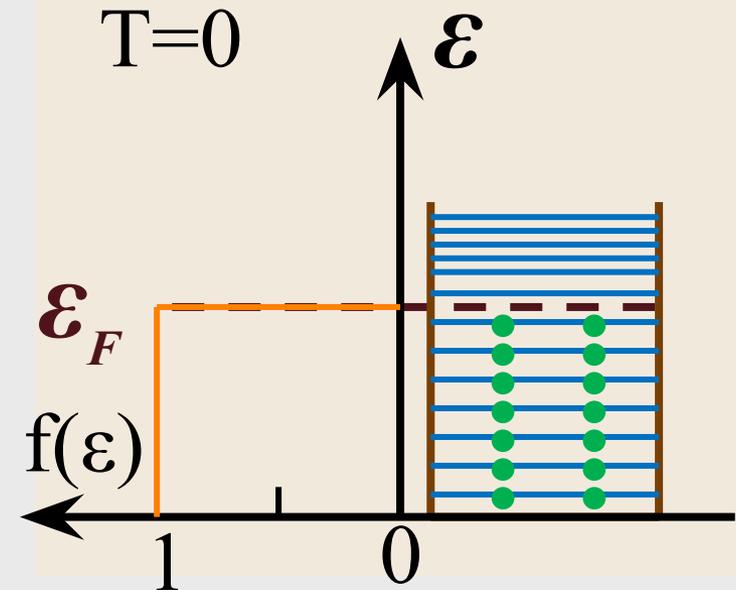
# Электронный газ в металлах

При абсолютном нуле электроны располагаются попарно на самых низких уровнях:

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

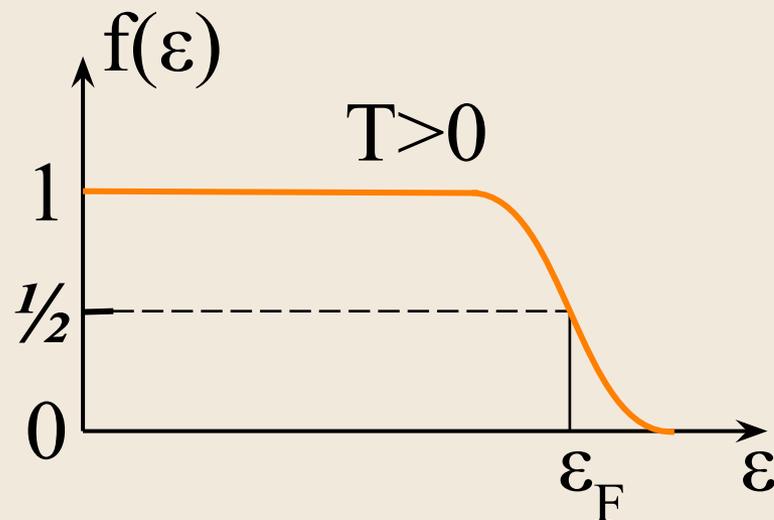
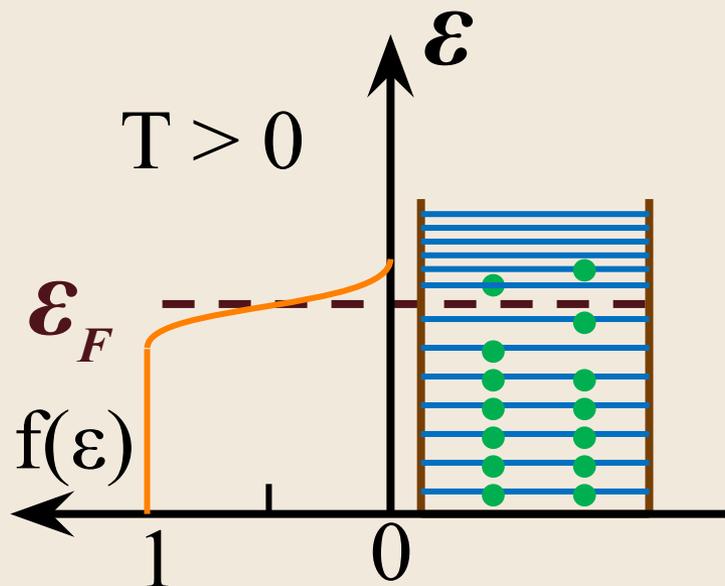
$$\langle n_i \rangle = 0 \text{ если } \varepsilon_i > \varepsilon_F$$

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



# Теплоемкость электронного газа

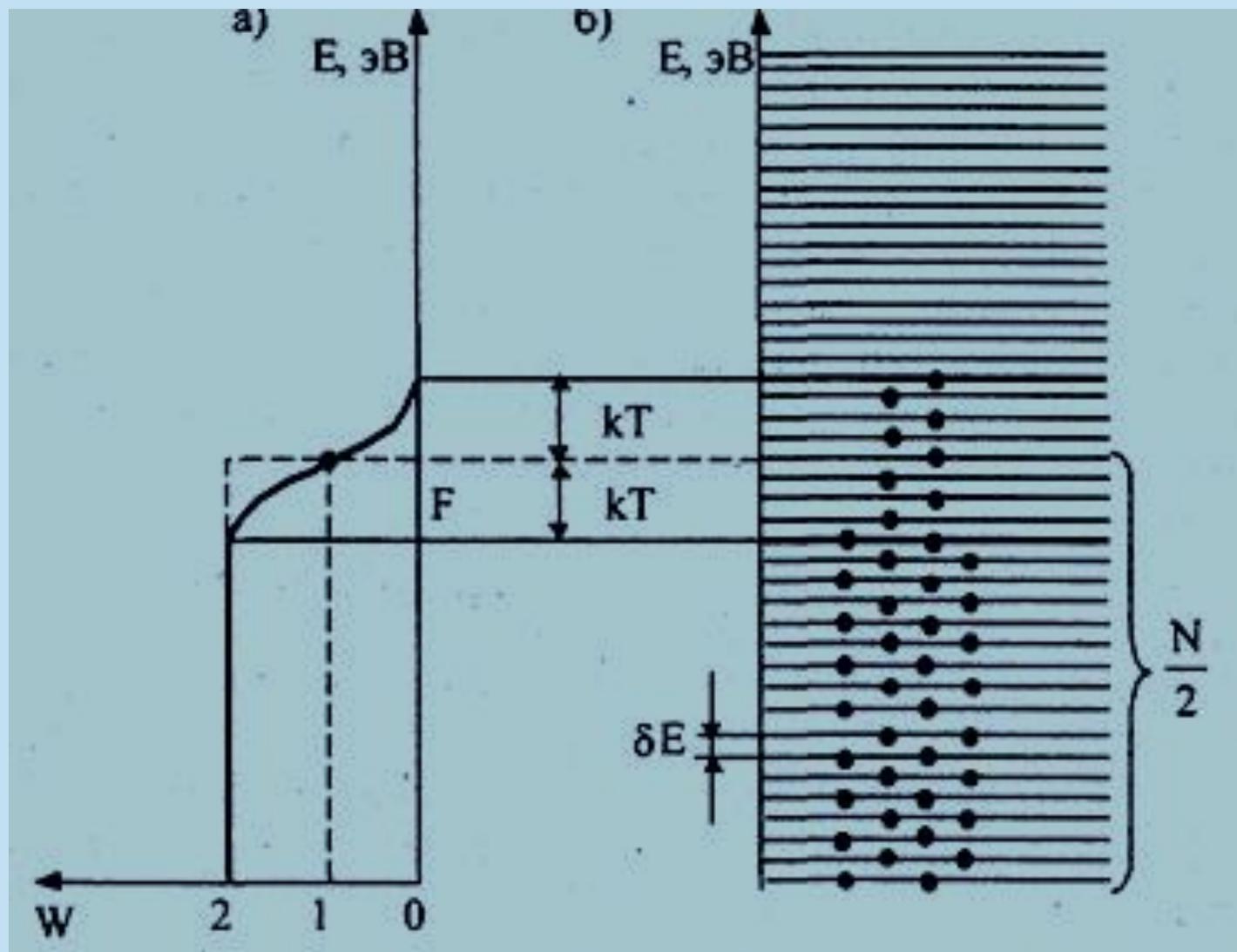
При температурах  $T \neq 0$  отличие наблюдается лишь в области порядка  $kT$ .



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



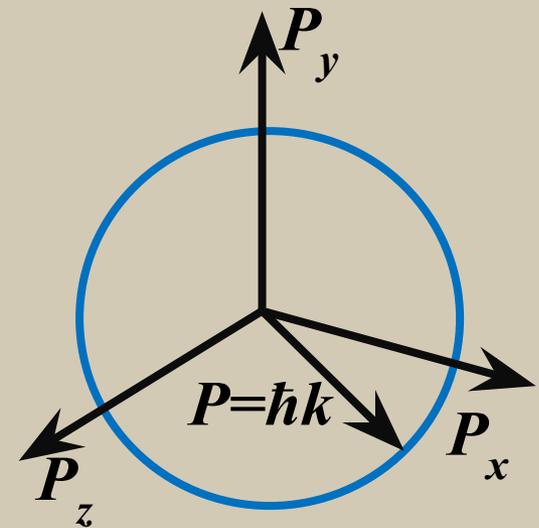
# Электронный газ в металлах

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

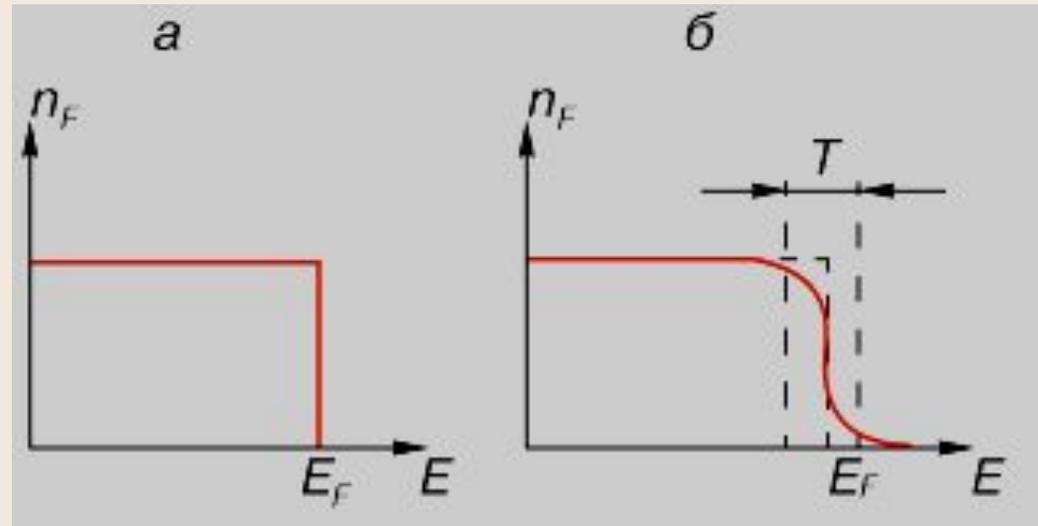
При  $T = 0$  отделяет состояния,  
заполненные электронами, от  
незаполненных.

# 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  $2.5 \cdot 10^4 \text{ K}$

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

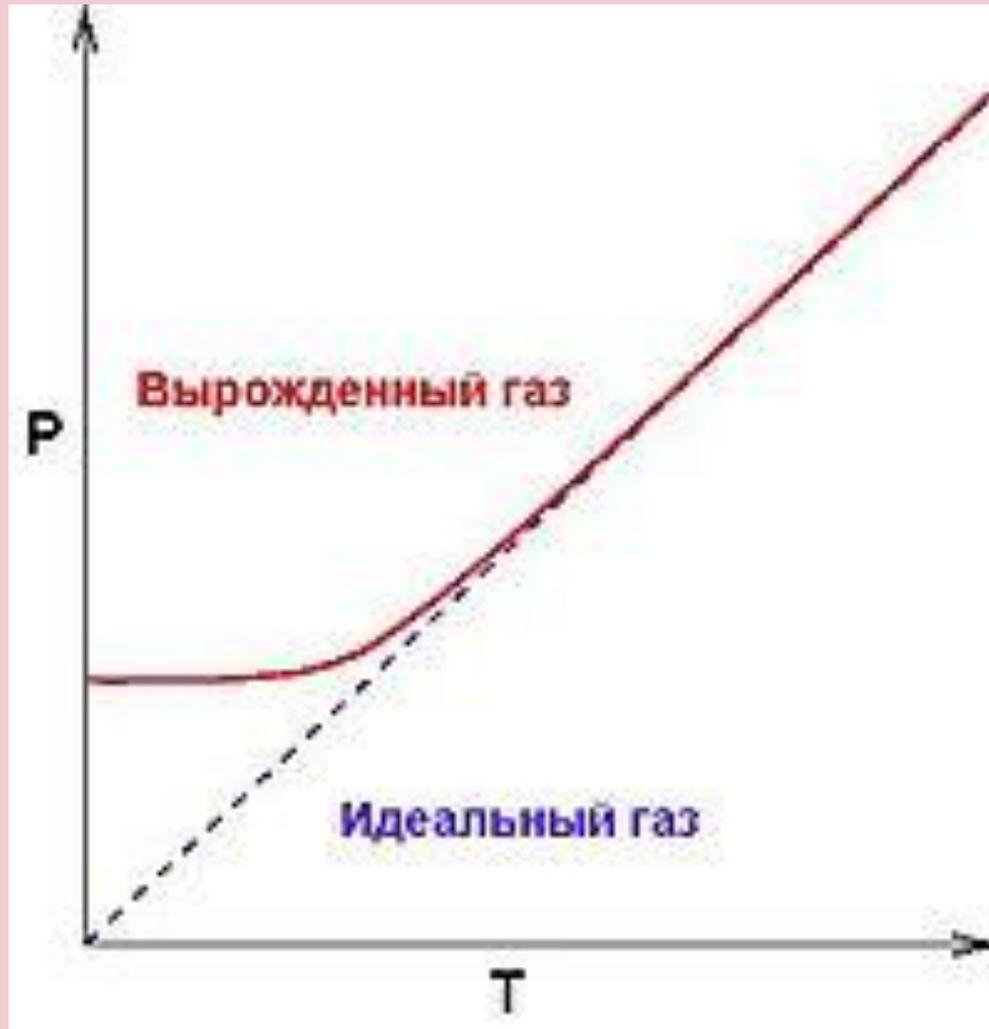
$$\varepsilon_F = \varepsilon_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right] \approx \varepsilon_F(0);$$

# 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

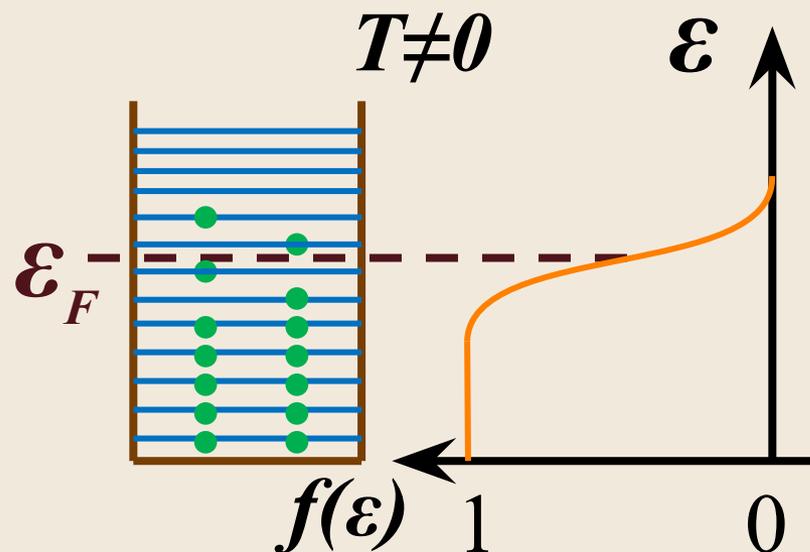
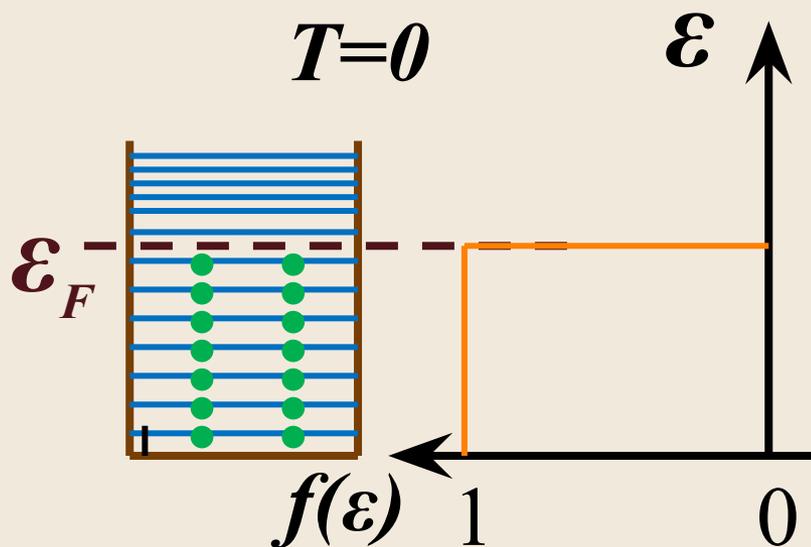


Вырожденным называется идеальный газ, распределение частиц которого по энергиям сильно отличается от классического.

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

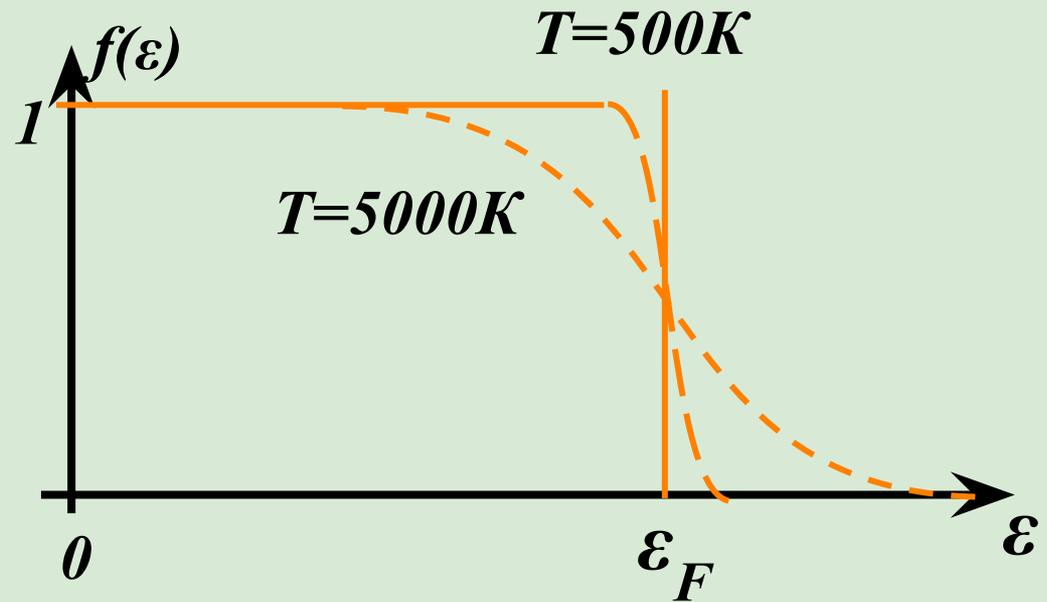
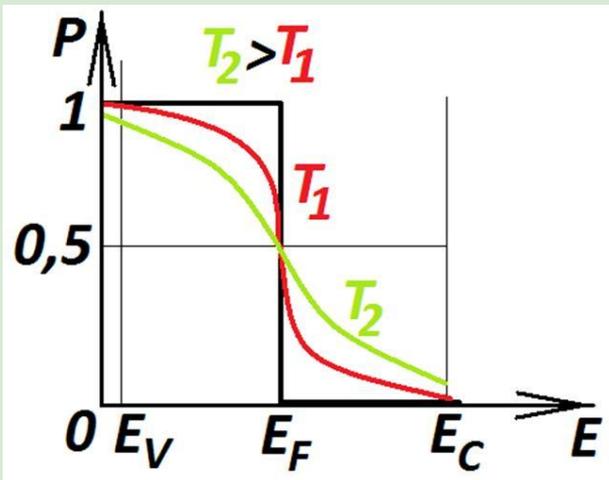
# Теплоемкость электронного газа

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.

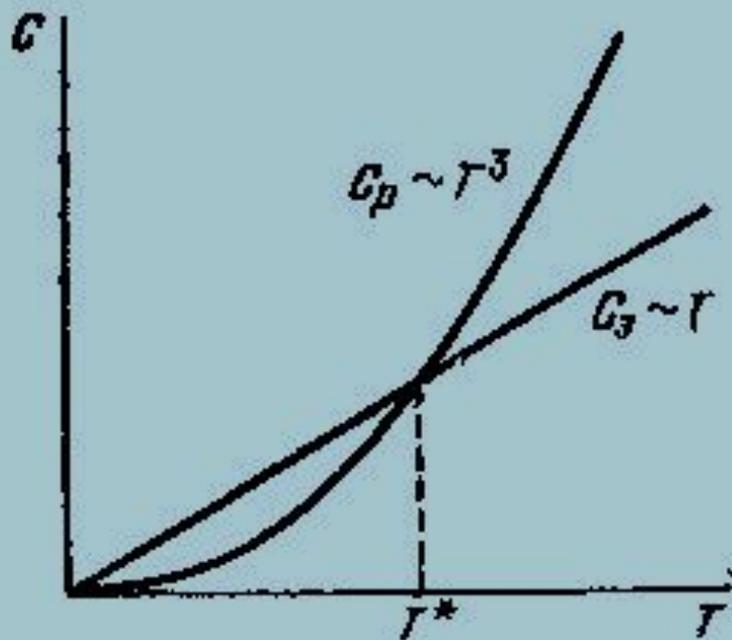


# Теплоемкость электронного газа

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  $C_p$ .

