СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 1 Квантовая статистика.

Образовский Е. Г.

5 сентября 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- условия применимости квантовой статистики

Квантовая статистика

План лекции:

- условия применимости квантовой статистики
- напоминание: большой канонический ансамбль

Квантовая статистика

План лекции:

- условия применимости квантовой статистики
- напоминание: большой канонический ансамбль
- распределение Ферми-Дирака

Квантовая статистика

План лекции:

- условия применимости квантовой статистики
- напоминание: большой канонический ансамбль
- распределение Ферми-Дирака
- распределение Бозе-Эйнштейна

Условия применимости

Квантовые эффекты уже рассматривались применительно, например к внутренним степеням свободы молекул – колебаниям и вращениям (для изотопов водорода). Рассмотрим условия, когда необходимо учитывать квантовые эффекты для поступательных степеней свободы. Квантовые эффекты важны, если длина волны де Бройля становится сравнимой с характерным расстоянием между частицами

$$\frac{\hbar}{\bar{p}} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mT}} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

Рис.: Л. де Бройль

Условия применимости

Перепишем это условие так

$$n = \frac{N}{V} \geq \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^{3/2},$$

Обозначения стандартны: $n = N/V$ – плотность числа частиц, m – их масса, T – температура в энергетических единицах, $1\text{эВ} = 11606^o K$.
Пример: для электронного газа в металле при $T = 300^o K$

$$n \sim 10^{23} \gg \left(\frac{10^{-27} \cdot 1.4 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{10^{-54}}\right)^{3/2} \sim 10^{21},$$

необходимо применять квантовую статистику.

Большой канонический ансамбль

Вычислять средние характеристики системы удобно с помощью большого канонического ансамбля, когда система обменивается с термостатом не только энергией, но и частицами. Вероятность $P(E,N)$, что система имеет энергию E и число частиц N пропорциональна

$$P(E,N) \propto \exp\left[S_0(E_0 - E, N_0 - N)\right] \approx \exp\left[S_0^o - E\frac{\partial S_0}{\partial E_0} - N\frac{\partial S_0}{\partial N_0}\right] =$$

$$= \exp\left[S_0^o - \beta E + \beta\mu N\right] \qquad (1)$$

Большой канонический ансамбль

Нормировочный множитель называется большой статсуммой

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left[\beta\mu N\right] \sum_i \exp\left[-\beta E_i\right] = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left[\beta\mu N - \beta F\right] \qquad (2)$$

Для большой системы основной вклад вносит член с $N = \bar{N}$, определяемый из условия

$$\frac{\partial}{\partial N}(\beta\mu N - \beta F) = 0 \to \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \qquad (3)$$

Большой канонический ансамбль

Большую статсумму для невзаимодействующих частиц удобно переписать в виде

$$\begin{aligned} Q = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left[\beta\mu N\right] \sum_{i} \exp\left[-\beta E_i\right] = \\ = \prod_i \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left[\beta(\mu - \varepsilon_i) n_i\right] \right) \equiv \prod_i Q_i \end{aligned} \tag{4}$$

Покажем это, рассматривая лишь два энергетических уровня в системе (обобщение на произвольное число не составляет труда).

Большой канонический ансамбль

Имеем

$$Q = 1+e^{\beta\mu}\left(e^{-\beta\varepsilon_1}+e^{-\beta\varepsilon_2}\right)+e^{2\beta\mu}\left(e^{-2\beta\varepsilon_1}+e^{-\beta\varepsilon_1}e^{-\beta\varepsilon_2}+e^{-2\beta\varepsilon_2}\right)+\ldots = \quad (5)$$

(перегруппировав члены)

$$= \left(1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_1)}+e^{2\beta(\mu-\varepsilon_1)}+\ldots\right)\left(1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_2)}+e^{2\beta(\mu-\varepsilon_2)}+\ldots\right) \quad (6)$$

Средние числа заполнения находятся как

$$\bar{n}_i = \frac{1}{Q_i}\sum_{n_i=0}^{\infty} n_i e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \varepsilon_i} \quad (7)$$

Связь спина и статистики

Теорема Паули: частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми-Дирака, частицы с целым спином – статистике Бозе-Эйнштейна.

Рис.: В. Паули

Статистика Ферми-Дирака

Теперь перейдем
к рассмотрению идеального ферми-газа.
Для частиц с полуцелым спином
(электроны. протоны, нейтроны и составные объекты, состоящие из нечетного числа частиц с полуцелым спином), называемых фермионами, на одном уровне не может находится более одной частицы (принцип Паули), т.е. $n_i = 0, 1$ (без учета внутренних квантовых чисел, например спина).

Рис.: Э. Ферми

Статистика Ферми-Дирака

Тогда

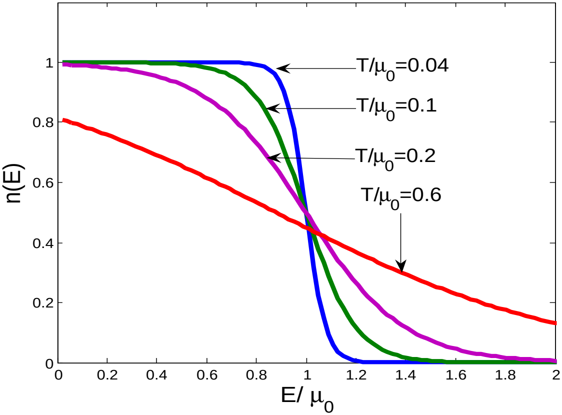
$$Q_i = 1 + e^{\beta\mu - \beta\varepsilon_i} \tag{8}$$

и следовательно

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\beta e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} + 1} \tag{9}$$

Статистика Ферми-Дирака

Показана функций распределения $n(\varepsilon)$ для большого канонического ансамбля для нескольких значений температуры.



Статистика Ферми-Дирака

Среднее число частиц в системе определяется химическим потенциалом

$$\bar{N} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \approx \int \frac{V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \tag{10}$$

Средняя энергия есть

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i \approx \int \frac{V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \tag{11}$$

Рис.: П. Дирак

Статистика Ферми-Дирака

Давление ферми-газа можно найти с помощью термодинамического потенциала $\Omega = -T \ln Q = -PV$

$$P = T \int \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \ln\left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right). \tag{12}$$

Для нерелятивистского газа $\varepsilon = p^2/2m, \;\; d^3p \sim \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$ перепишем

$$P = AT \int \sqrt{\varepsilon} \ln\left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right) d\varepsilon, \tag{13}$$

$A \equiv m^{3/2}/(\sqrt{2}\pi^2\hbar^3)$.

Интегрируя по частям получаем

$$P = A\frac{2}{3}\int \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{2}{3}\frac{E}{V}. \tag{14}$$

Для ультрарелятивистского газа $(\varepsilon = pc, \;\; d^3p \sim \varepsilon^2 d\varepsilon)$ получается

$$P = \frac{E}{3V}. \tag{15}$$

Рассмотрим высокотемпературный предел распределения Ферми-Дирака.
При высоких температурах $e^{\beta\mu} \ll 1$, поэтому можно разложить знаменатель и мы получим

$$P = \frac{2}{3}A\int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \left[e^{\beta(\mu-\varepsilon)} - e^{2\beta(\mu-\varepsilon)}\right] = \tag{16}$$

$$= \frac{2}{3}Ae^{\beta\mu}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \left[1 - \frac{e^{\beta\mu}}{2\cdot 2^{3/2}}\right]. \tag{17}$$

Аналогично

$$N = AVe^{\beta\mu}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \left[1 - \frac{e^{\beta\mu}}{2^{3/2}}\right]. \tag{18}$$

Статистика Ферми-Дирака

Следовательно

$$\frac{PV}{N} = T\left[1 + \frac{e^{\beta\mu}}{2\cdot 2^{3/2}}\right]. \qquad (19)$$

В нулевом приближении

$$e^{\beta\mu} = \frac{4N}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{2mT}\right)^{3/2}, \qquad (20)$$

так что окончательно

$$PV = NT\left[1 + \frac{N}{4V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right] \qquad (21)$$

Как и следовало ожидать, невозможность находиться двум и более электронам в одном и том же состоянии приводит к увеличению давления по сравнению с идеальным больцмановским газом.

Статистика Ферми-Дирака

При $T \to 0$ распределение Ферми-Дирака принимает вид ступеньки: все уровни с энергией $\varepsilon < \mu_0 \equiv \varepsilon_F$ заполнены, а выше – пусты. Среднее число частиц в системе определяется граничным импульсом Ферми $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ соотношением

$$N = \int_0^{p_F} \frac{2V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{22}$$

Откуда

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{23}$$

Статистика Ферми-Дирака

Средняя энергия равна

$$E = \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \frac{2V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{3}{5}\varepsilon_F N = \frac{3N\hbar^2}{10m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \qquad (24)$$

Давление вырожденного ферми-газа отлично от нуля даже при нулевой температуре и равно

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \frac{2N\hbar^2}{10mV}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{2N}{5V}\varepsilon_F = \frac{2}{3}\frac{E}{V}. \qquad (25)$$