Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

Вопрос по выбору для экзамена по курсу "Общая физика: термодинамика и молекулярная физика"

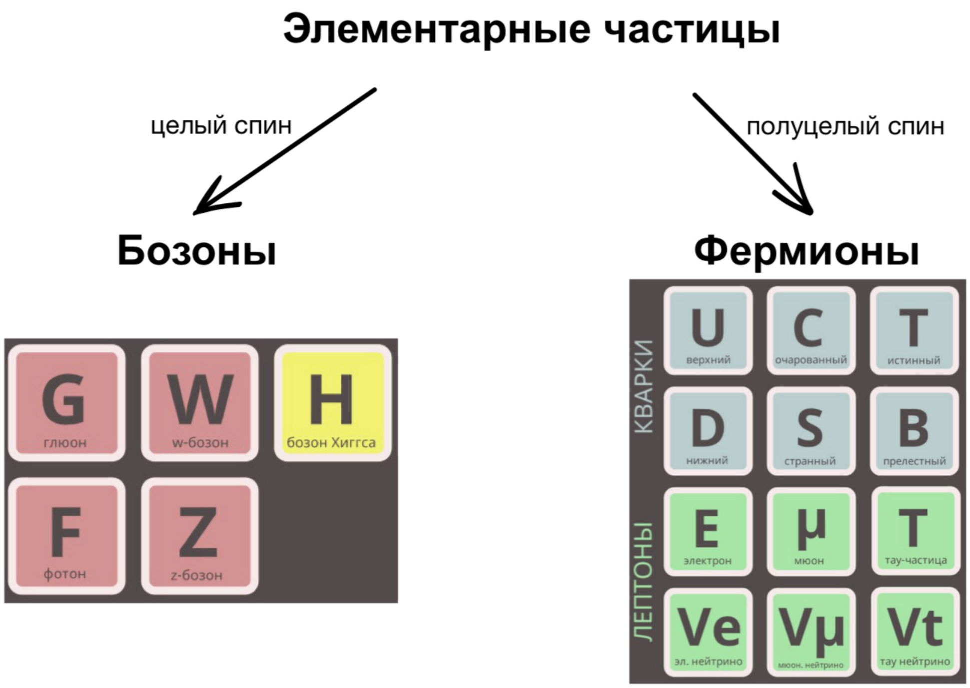
Григорьев Даниил, Б01-407

1 Аннотация

Распределение Больцмана выводится в предположении, что любые две частицы принципиально различимы, даже если они тождественны. В рамках квантовой механики такое утверждение оказывается неверным, и нужно искать новый вид распределения. Этому и посвящена данная работа.

2 Введение

Согласно квантовой механике, все частицы можно разделить на две группы по величине спина [1]. Частицы с целым спином называются **бозонами** и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Частицы с полуцелым спином называются **фермионами** и подчиняются статистике Ферми-Дирака.



В обеих статистиках допустимые микросостояния системы принимаются равновероятными и тождественные частицы считаются неразличимыми. Различие между статистиками следующее. В статистике Ферми-Дирака принимается, что в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Статистика Бозе-Эйнштейна таких ограничений не накладывает. Причины такого различного поведения бозонов и фермионов объясняются в квантовой механике и автору неизвестны.

[1] Спин - собственный момент импульса частицы, имеющий квантовую природу. Спин измеряется в величинах $n \cdot \hbar$, где n - целое или полуцелое число, называемое спиновым квантовым числом

3 Необходимые сведения из комбинаторики

Найдём число способов распределить N тождественных частиц по Z квантовым состояниям.

В одном квантовом состоянии может находиться не более одного фермиона, поэтому задача сводится к поиску числа способов разместить N объектов по Z ячейкам без повторений и без учёта порядка. Это число равно:

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

Поскольку в одном квантовом состоянии может быть более одного бозона, то для этих частиц задача сводится к поиску числа способов разместить N объектов по Z ячейкам с повторениями и без учёта порядка. Это число равно:

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

4 Распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

В качестве модели будем рассматривать "идеальный газ" из фермионов (ферми-газ) или бозонов (бозе-газ), помещённый в сосуд постоянного объёма с твёрдыми и непроницаемыми адиабатическими стенками.

Макросостояние газа будем характеризовать следующим образом. Разделим все квантовые состояния на "энергетические слои" так, чтобы энергии квантовых состояний в i-м слое принадлежали промежутку $(\varepsilon_i,\ \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i)$, где $\delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i$. Также потребуем, чтобы число квантовых состояний Z_i в i-м слое было велико $(Z_i \gg 1)$. Макросостояние будет характеризоваться числом N_i частиц в каждом слое. Не теряя общности, будем считать, что никакое квантовое состояние не является вырожденным[2]. Если это не так, то достаточно разделить каждый кратный уровень на соответствующие простые подуровни, чтобы свести реальные случай к рассматриваемому.

Число способов распределить N_i частиц по Z_i квантовым состояниям i-го слоя равно:

$$G_i^{(\text{ф})} = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i-N_i)!}; \quad G_i^{(\text{б})} = \frac{(Z_i+N_i-1)!}{N_i!(Z_i-1)!}$$

Пусть число частиц фиксировано для каждого энергетического слоя, тогда при любых их распределениях по квантовым состояниям макросостояние будет оставаться прежним. Отсюда получаем, что для фиксированных N_i статистический вес

[2] Квантовое состояние называется вырожденным, если существует несколько состояний частицы с тем же значением энергии, отличающихся другими физическими величинами

макросостояния определяется выражениями:

$$G^{(\text{ф})} = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}; \quad G^{(\text{б})} = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} \tag{1}$$

По постановке задачи объём и внутренняя энергия как ферми-газа, так и бозе-газа являются постоянными величинами. Поэтому имеем ещё два уравнения:

$$\sum_i N_i = N = const \tag{2}$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = E = const \tag{3}$$

Найдём такое распределение частиц по квантовым состояниям, которому соответствует максимум выражения (1) при условиях (2) и (3). В таком случае энтропия системы будет также максимальной, а значит, система будет пребывать в состоянии устойчивого термодинамического равновесия. По формуле Больцмана:

$$\begin{aligned} S^{(\text{ф})} = k \ln G^{(\text{ф})} + C = k \ln\left(\prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}\right) + C = k \sum_i \ln \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!} + C = \\ = k \sum_i (\ln Z_i! - \ln N_i! - \ln{(Z_i - N_i)!}) + C = -k \sum_i (\ln N_i! + \ln{(Z_i - N_i)!}) + C. \end{aligned} \tag{4}$$

Теперь предположим, что также все $N_i \gg 1$. Заметим, что это условие не может быть выполнено для всех N_i. Несмотря на то что N велико, оно конечно, следовательно некоторые N_i неизбежно окажутся равными 0 при достаточно больших i. Тем не менее число таких молекул много меньше N, и их присутствие пренебрежимо мало сказывается на статистическом поведении газа. Таким образом, мы обосновали возможность применения формулы Стирлинга (далее N - это N_i или Z_i):

$$N! \approx \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Для логарифма факториала имеем:

$$\ln N! \approx \frac{1}{2}\ln 2\pi + \left(N + \frac{1}{2}\right)\ln N - N$$

Первое слагаемое в правой части одинаково для всех N_i и Z_i. Также в силу того, что $N_i \gg 1$ и $Z_i \gg 1$, можно приближённо написать $N + \frac{1}{2} \approx N$. Окончательно имеем:

$$\ln N! \approx C + N \ln N - N \tag{5}$$

Подставим (5) в (4):

$$S^{(\text{ф})} = -k\sum_i N_i \ln N_i + k\sum_i N_i - k\sum_i (Z_i - N_i)\ln(Z_i - N_i) + k\sum_i (Z_i - N_i) + C =$$
$$= -k\sum_i N_i \ln N_i - k\sum_i (Z_i - N_i)\ln(Z_i - N_i) + k\sum_i Z_i + C = \tag{6}$$
$$= -k\sum_i \left[N_i \ln N_i + (Z_i - N_i)\ln(Z_i - N_i)\right] + C.$$

Аналогично можно получить выражение для энтропии бозе-газа:

$$S^{(\text{б})} = -k\sum_i \left[(Z_i + N_i - 1)\ln(Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i\right] + C$$

Так как $N_i \gg 1$, то в последнем выражении единицей можно пренебречь и оно примет вид:

$$S^{(\text{б})} = -k\sum_i \left[(Z_i + N_i)\ln(Z_i + N_i) - N_i \ln N_i\right] + C \tag{7}$$

Введём обозначения:

$$f(N_1, ..., N_n) = \sum_i^n \left[N_i \ln N_i + (Z_i - N_i)\ln(Z_i - N_i)\right]$$

$$\varphi_1(N_1, ..., N_n) = -N + \sum_i N_i \equiv 0$$

$$\varphi_2(N_1, ..., N_n) = -E + \sum_i \varepsilon_i N_i \equiv 0$$

Запишем функцию Лагранжа:

$$L(N_1, ..., N_n) = f(N_1, ..., N_n) + \lambda_1\varphi_1(N_1, ..., N_n) + \lambda_2\varphi_2(N_1, ..., N_n)$$

Найдём частные производные функции Лагранжа по всем переменным:

$$\frac{\partial L}{\partial N_i} = \frac{\partial f}{\partial N_i} + \lambda_1\frac{\partial \varphi_1}{\partial N_i} + \lambda_2\frac{\partial \varphi_2}{\partial N_i} = \ln\frac{N_i}{Z_i - N_i} + \lambda_1 + \varepsilon_i\lambda_2$$

Согласно необходимому условию условного локального экстремума, найдутся такие λ_1 и λ_2, что точка условного локального экстремума функции f является стационарной точкой функции L. Значит, в этой точке все частные производные функции L равны нулю. Таким образом, имеем условие, что для всех i выполняется:

$$\ln\frac{N_i}{Z_i - N_i} + \lambda_1 + \varepsilon_i\lambda_2 = 0$$

Откуда получаем:

$$\frac{\overline{N_i}}{Z_i - \overline{N_i}} = e^{-\lambda_1} e^{-\lambda_2 \varepsilon_i}$$

Черта сверху показывает, что величина взята для наиболее вероятного состояния системы. Введём новую константу $A = e^{-\lambda_1}$, тогда последнее выражение примет вид:

$$\frac{\overline{N_i}}{Z_i - \overline{N_i}} = A e^{-\lambda_2 \varepsilon_i}$$

Аналогично для статистики Бозе-Эйнштейна:

$$\frac{\overline{N_i}}{Z_i + \overline{N_i}} = A e^{-\gamma_2 \varepsilon_i}$$

Найдём постоянные λ_2 и γ_2. Заменим стенки сосуда на теплопроводящие, сохранив объём сосуда неизменным. Макросостояние газа (любого из двух) не изменится, только если температура внешней среды будет равна температуре газа T и будет поддерживаться постоянной. Начнём квазистатически изменять температуру окружающей среды. Из-за постоянства объёма сосуда газ не совершает работу, поэтому $dE = \delta Q = TdS$. Энергии ε_i при этом не изменятся, так как зависят от внутренней структуры фермионов/бозонов. Поэтому будут меняться только величины $\overline{N_i}$. Имеем:

$$dE = \sum_i \varepsilon_i d\overline{N_i} = TdS$$

$$dS = -k \sum_i \ln \frac{\overline{N_i}}{Z_i - \overline{N_i}} d\overline{N_i} = -k \sum_i (\ln A - \lambda_2 \varepsilon_i) d\overline{N_i} =$$

$$= -k \ln A \sum_i d\overline{N_i} + k\lambda_2 \sum_i \varepsilon_i d\overline{N_i} = k\lambda_2 \sum_i \varepsilon_i d\overline{N_i}$$

Отсюда получаем:

$$\sum_i \varepsilon_i d\overline{N_i} = kT\lambda_2 \sum_i \varepsilon_i d\overline{N_i} \implies \lambda_2 = \frac{1}{kT}$$

Аналогично для распределения Бозе-Эйнштейна:

$$\gamma_2 = \frac{1}{kT}$$

Запишем постоянную A в форме: $A = exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$, тогда:

$$\frac{\overline{N_i}}{Z_i - \overline{N_i}} = exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right), \ \frac{\overline{N_i}}{Z_i + \overline{N_i}} = exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Наконец, искомые распределения имеют вид:

$$\overline{n_i} \equiv \frac{\overline{N_i}}{Z_i} = \frac{1}{exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT}\right)+1} \text{ – распределение Ферми-Дирака} \tag{8}$$

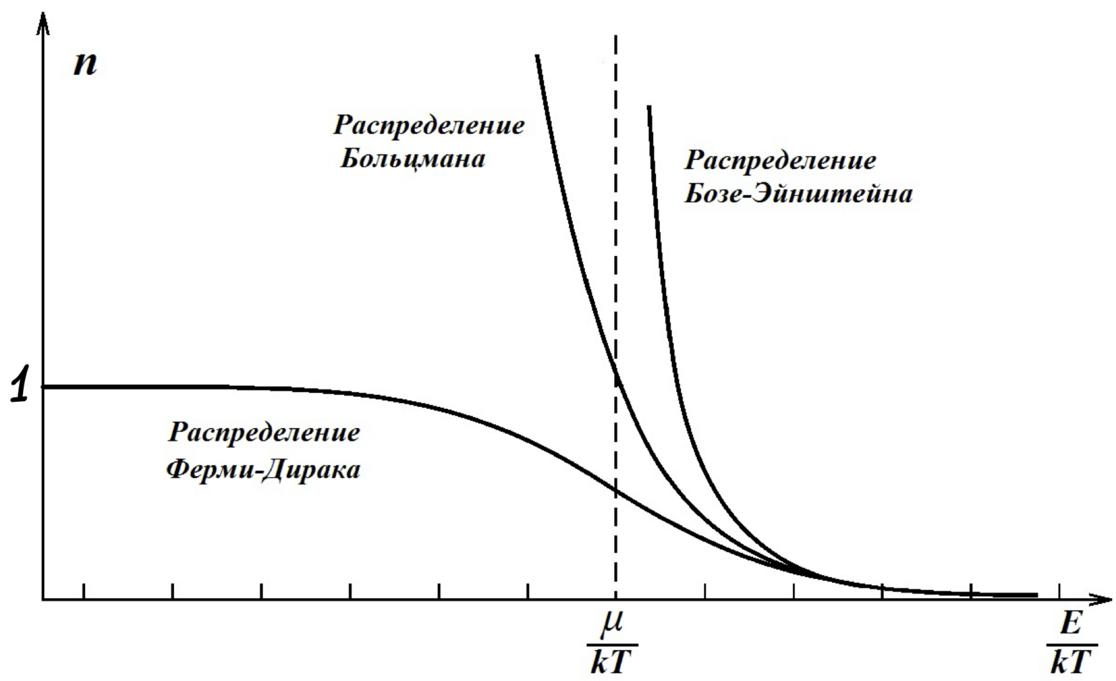
$$\overline{n_i} \equiv \frac{\overline{N_i}}{Z_i} = \frac{1}{exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT}\right)-1} \text{ – распределение Бозе-Эйнштейна} \tag{9}$$

Из приведённых рассуждений можно заметить, что величина μ различна для обоих распределений. Единое обозначение введено, чтобы подчеркнуть общность физического смысла этой величины как для распределения Ферми-Дирака, так и для распределения Бозе-Эйнштейна. Этот физический смысл раскрывается в следующем разделе.

Если $\overline{n_i} \ll 1$, то есть $\overline{N_i} \ll Z_i$, то единицей в знаменателе каждого распределения можно пренебречь и они оба преобразуются к виду:

$$\overline{n_i} = const \cdot exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

Таким образом, при условии малого заполнения квантовых состояний распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна переходят в распределение Больцмана.



5 Физический смысл постоянной μ

Рассуждения будем проводить для распределения Ферми-Дирака, так как для распределения Бозе-Эйнштейна всё аналогично. Вычислим химический потенциал μ^* ферми-газа. Для этого будем изменять число фермионов в системе N, сохраняя T и V постоянными. Так как предполагается, что фермионы между собой не взаимодействуют и объём системы постоянен, то энергетические уровни ε_i и соответствующие им числа Z_i не будут меняться. Будут меняться только числа $\overline{N_i}$. Приращение энтропии:

$$dS = -k\sum_i \ln\frac{\overline{N_i}}{Z_i - \overline{N_i}}d\overline{N_i} = -k\sum_i \frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}d\overline{N_i} = -\frac{\mu}{T}\sum_i d\overline{N_i} + \frac{1}{T}\sum_i \varepsilon_i d\overline{N_i}$$

Следовательно:

$$TdS = -\mu dN + dU$$

Так как $T = const$, то $d(TS) = TdS$. Поэтому:

$$\mu dN = dU - d(TS) = d\Psi$$

Отсюда получаем:

$$\mu = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu^* \tag{10}$$

Итак, доказано, что величина μ в распределениях Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна является химическим потенциалом.

Величину химического потенциала μ можно определить из условия нормировки:

$$\sum_i Z_i\overline{n_i} = \sum_i \frac{Z_i}{exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT}\right)\pm 1} = N$$

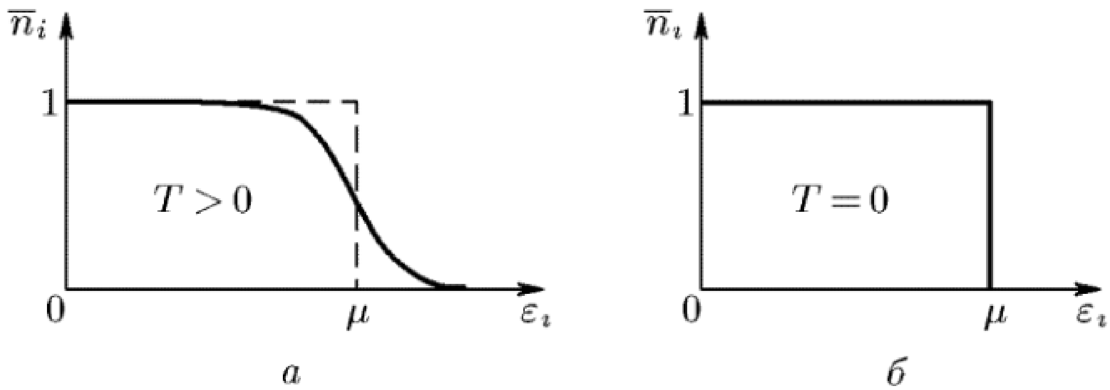
Химический потенциал μ определён с точностью до той же произвольной аддитивной константы, что и энергии ε_i. Будем считать, что $\varepsilon_0 = 0$, тогда химический потенциал будет определён однозначно.

6 Поведение ферми- и бозе-газов вблизи абсолютного нуля

Сначала рассмотрим ферми-газ. Из формулы (8) видно, что для ферми-газа нет никаких ограничений на значение химического потенциала μ. Пусть $T \longrightarrow 0$, тогда:

$$\overline{n_i} \longrightarrow \begin{cases} 1 \text{ при } \varepsilon_i < \mu \\ \frac{1}{2} \text{ при } \varepsilon_i = \mu \\ 0 \text{ при } \varepsilon_i > \mu \end{cases}$$

Отсюда следует, что при T = 0 фермионы ферми-газа не заполняют квантовые состояния с энергиями $\varepsilon_i > \mu$. Про такое явление говорят, что ферми-газ находится в **состоянии полного вырождения**:



Теперь рассмотрим бозе-газ. Так как $\overline{n_i} \geq 0$, то, согласно формуле (9), на величину химического потенциала накладывается уcлвие: $\mu \leq \varepsilon_i$. Так как $\varepsilon_0 = 0$, то для бозе-газа $\mu \leq 0$. Докажем, что $\mu = 0$ при $T = 0$. Предположим, что это не так, то есть $\mu < 0$. Тогда при всех i (в том числе при $i = 0$) разности $\varepsilon_i - \mu > 0$. Поэтому знаменатель в (9) стремится к ∞ при $T \longrightarrow 0$, то есть все $\overline{n_i} \longrightarrow 0$ при $T \longrightarrow 0$. Такое поведение наблюдается при любом числе бозонов, что невозможно. Если же $\mu = 0$ при $T = 0$, то в ноль обратятся только $\overline{n_i}$, где $i > 0$. Для $i = 0$ формально получаем:

$$\overline{n_i} = \frac{1}{exp\left(\frac{0-0}{kT}\right) - 1} = \infty$$

На самом деле это означает, что при приближении к абсолютному нулю бозоны будут накапливаться на нижнем энергетическом уровне и все окажутся на нём при $T = 0$. Такое явление называется **бозе-эйнштейновской конденсацией**, а состояние бозе-газа - **конденсатом бозе-эйнштейна**.

Свойство	**Ферми-газ**	**Бозе-газ**
Химический потенциал	$\mu = \varepsilon_F > 0$	$\mu = 0$
Заполнение уровней	Все уровни $\varepsilon_i < \mu$	Все частицы в состоянии $\varepsilon_0 = 0$
Квантовый эффект	Вырожденный ферми-газ	Бозе-Эйнштейн. конденсация

Таблица 1: Сравнение ферми- и бозе-газов при $T = 0$

7 Вывод

Были получены распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна, а также минимально исследованы их свойства вблизи абсолютного нуля. Не имея информации о энергиях квантовых состояний, не представляется возможным исследовать эти распределения более подробно. Считаю интересным продолжить рассмотрение данного вопроса после знакомства с квантовой физикой в пятом семестре. Важно отметить, что существуют условия, при которых новая теория переходят в старую, что согласуется с принципом соответствия.

Также, важно отметить, что **ферми-газы** объясняют свойства металлов, нейтронных звёзд и полупроводников. А **бозе-газы** описывают сверхтекучесть, сверхпроводимость и лазерные технологии, что подтверждает важность поднятой темы.

8 Список использованной литературы

1. Сивухин Д. В. Общий курс физики: Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. - 5-е изд., испр - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 544 с. - ISBN 5-9221-0601-5.

2. Петрович А.Ю. Лекции по математическому анализу. В 3-х частях: учеб. пособие. - М.: МФТИ, 2013. ISBN 978-5-7417-0437-0 Ч. 3. Кратные интегралы. Гармонический анализ. - 2013. 311 с. ISBN 978-5-7417-0426-4