

## Элементы квантовой статистики и зонной теории твердого тела

### 1. Понятие о квантовой статистике

Свойства систем, состоящих из огромного числа частиц, подчиняющихся законам квантовой механики, изучаются в разделе статистической физики - квантовой статистике. Квантовая статистика основывается на принципе неразличимости тождественных частиц.

Пусть система состоит из  $N$  частиц. Введем в рассмотрение многомерное пространство всех координат и импульсов частиц системы. Так как состояние каждой частицы определяется тройкой координат  $x, y, z$  и тройкой соответствующих проекций импульса  $p_x, p_y, p_z$ , то состояние системы определяется заданием  $6N$  переменных. Соответственно число "взаимно перпендикулярных" координатных осей данного пространства равно  $6N$ . Подобное  $6N$ -мерное пространство называется фазовым пространством.

Разобьем фазовое пространство на малые  $6N$ -мерные элементарные ячейки объемом  $dqdp = dq_1dq_2\dots dq_{3N}dp_1dp_2\dots dp_{3N}$ ,

где  $q$  - совокупность координат всех частиц,  $p$  - совокупность проекций их импульсов. Корпускулярно-волновой дуализм свойств частиц вещества и соотношение неопределенностей Гейзенберга приводят к выводу, что объем элементарной ячейки (он называется фазовым объемом) не может быть меньше чем  $h^3$  ( $h$  -- постоянная Планка). Пусть квантово-механическая система состоит из частиц, которые имеют одинаковые физические свойства. Такие частицы называются тождественными. Необычные свойства системы одинаковых тождественных частиц проявляются в фундаментальном принципе квантовой механики - принципе неразличимости тождественных частиц, согласно которому невозможно экспериментально различить тождественные частицы.

Из соотношения неопределенностей вытекает, что для микрочастиц вообще неприменимо понятие траектории; состояние микрочастицы описывается волновой функцией, позволяющей вычислять лишь вероятность ( $|\psi|^2$ ) нахождения микрочастицы в окрестностях той или иной точки пространства. В квантовой механике тождественные частицы полностью теряют свою индивидуальность и становятся неразличимыми.

Принимая во внимание физический смысл величины  $|\psi|^2$ , принцип неразличимости тождественных частиц можно записать в виде

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2,$$

(1)

где  $x_1$  и  $x_2$  - соответственно совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц. Из выражения (1) вытекает, что возможны два случая:

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1),$$

т.е. принцип неразличимости тождественных частиц ведет к определенному свойству симметрии волновой функции. Если при перемене частиц местами волновая функция не меняет знака, то она называется симметричной, если меняет - антисимметричной.

В зависимости от характера симметрии все элементарные частицы и построенные из них системы (атомы, молекулы) делятся на два класса. Частицы с полуцелым спином (например, электроны, протоны, нейтроны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми - Дирака; эти частицы называются фермионами. Частицы с нулевым или целочисленным спином (например,  $\rho$ -мезоны, фотоны) описываются симметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Бозе - Эйнштейна; эти частицы называются бозонами.

Состояние системы невзаимодействующих частиц (идеальный газ) задается с помощью так называемых чисел заполнения  $n_i$  - чисел, указывающих степень заполнения квантового состояния, характеризуемую данным набором  $i$  квантовых чисел, частицами системы, состоящей из многих тождественных частиц. Для систем частиц, образованных бозонами, числа заполнения могут принимать любые целые значения: 0, 1, 2, ..., Для систем частиц, образованных фермионами, из-за принципа Паули числа заполнения могут принимать лишь два значения: 0 - для свободных состояний и 1 - для занятых. Сумма всех чисел заполнения должна быть равна числу частиц системы. Квантовая статистика позволяет подсчитать среднее число частиц в данном квантовом состоянии, т.е. определить средние числа заполнения  $\langle n_i \rangle$ . Итак, рассматриваем задачу о нахождении наиболее вероятного распределения частиц по ячейкам фазового пространства.

## 2. Распределение Ферми - Дирака

Рассмотрим идеальный ферми-газ, т. е. систему, состоящую из  $N$  фермионов (например, электронов), заключенных в сосуд с неизменяющимся объемом. Найдем число  $\Omega$  способов, которыми эти  $N$  фермионов могут быть размещены по  $Z$  ячейкам.

(Очевидно, что должно выполняться условие  $Z \geq N$ ; при  $Z = N$  фермионы могут быть размещены по ячейкам только одним способом.) Каждый способ размещения представляет собой микросостояние системы частиц. Следовательно,  $\Omega$  есть не что иное, как статистический вес макросостояния системы. (В дальнейшем для краткости мы будем говорить просто “статвес”.) Произведем все возможные перестановки ячеек. Число таких перестановок равно  $Z!$ . Однако вследствие неразличимости тождественных частиц перестановки занятых электронами ячеек не приводят к новому распределению. Таких перестановок  $N!$ . Перестановки незанятых электронами ячеек также ничего не изменяют. Таких перестановок  $(Z - N)!$ . Следовательно, число физически различных распределений  $N$  фермионов по  $Z$  ячейкам равно

(2)

Энергия  $\epsilon$  частицы зависит от ее координат (если есть внешнее поле) и компонент импульса:  $\epsilon = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ . Уравнение  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \text{const} = \epsilon$  определяет гиперповерхность (“сверхповерхность”) в фазовом пространстве, все точки которой соответствуют одной и той же энергии частицы. Разобьем все фазовое пространство на тонкие энергетические слои. Будем считать  $i$ -м слой, ограниченный поверхностями  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \epsilon_i$  и  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \epsilon_{i+1}$ . Тонким считается слой, для которого  $\epsilon_{i+1} - \epsilon_i \ll \epsilon_i$ .

Пусть в пределы  $i$ -го слоя попадает  $Z_i$  ячеек и  $N_i$  частиц. Тогда согласно (2) статвес подсистемы из  $N_i$  частиц будет равен

Статвес системы равен произведению статвесов подсистем

(3)

В статистической физике предполагается, что все микросостояния равновероятны. Поэтому статвес пропорционален вероятности данного микросостояния. Чтобы найти наиболее вероятное распределение частиц по ячейкам, нужно найти максимум выражения (3) при соблюдении условий

(4)

( $E$  -- энергия системы).

Вместо максимума статвеса  $\Omega$  будем искать максимум энтропии  $S = k \ln \Omega$ . С учетом (3)

(5)

Согласно формуле Стирлинга (см. Савельев, Приложение 2 в кн.3) (это справедливо для  $n > 1$ , что соблюдается для чисел  $Z_i$  и  $N_i$ ). Преобразовав выражение (5) по формуле Стирлинга, получим

(6)

где  $\text{const} = \sum_i N_i \ln N_i$  (варьируются только числа  $N_i$ ).

Надо найти максимум выражения (6) при условии постоянства полного числа частиц  $N$  и энергии  $E$  системы (см. (4)). Эта задача на условный экстремум решается методом множителей Лагранжа, суть которого заключается в следующем.

Пусть требуется найти экстремум функции  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , на аргументы которой наложены условия  $\varphi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = C_1, \varphi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = C_2, \dots$ , где  $C_1, C_2, \dots$  -- константы.

В математике доказывается, что в этом случае надо приравнять нулю частные производные по всем переменным  $x_i$  от функции считая неопределенные множители Лагранжа  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  постоянными. Решив получившуюся систему  $n$  уравнений, находим значения переменных  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , при которых достигается условный экстремум. В соответствии с методом множителей Лагранжа образуем функцию

(7)

( $\lambda$  и  $\nu$  -- множители Лагранжа) и приравняем частные производные этой функции по переменным  $N_i$  нулю:

Из полученных уравнений следует, что

(8)

Отношение  $N_i / Z_i$  представляет собой среднее число частиц  $\langle n_i \rangle$ , приходящихся на одну ячейку, т. е. на одно квантовое состояние.

Решив уравнение (8) относительно величин  $\langle n_i \rangle = N_i / Z_i$ , придем к формуле

(9)

Значение множителя  $\beta$  можно найти, воспользовавшись тем, что равенство всех частных производных по  $N_i$  функции (7) равнозначно равенству нулю дифференциала этой функции:

(10)

(число частиц  $N$  остается постоянным, поэтому  $dN = 0$ ). Предположим, что система получает обратимо количество теплоты  $dQ$ , в результате чего энтропия системы получает приращение  $dS = dQ/T$ . Поскольку объем системы остается постоянным, работы в ходе получения теплоты не совершается; следовательно,  $dQ = dE$ .  
Соответственно

(11)

Из соотношений (10) и (11) следует, что  $\beta = 1/T$ . Подставив в (9) найденное значение  $\beta$  и представив множитель  $\beta$  в виде  $m/T$ , получим окончательное выражение для распределения Ферми-Дирака:

(12)

Параметр распределения  $m$  называется химическим потенциалом. Он является функцией макроскопических параметров состояния ферми-газа, в частности температуры. Энергия частицы определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Очевидно, что с точностью до той же постоянной определяется и химический потенциал  $m$  (иначе от выбора этой постоянной, т. е. от нашего произвола, зависели бы числа заполнения). Обычно аддитивную постоянную выбирают так, чтобы наименьшее значение энергии  $\epsilon$ , было равно нулю. Тогда и химический потенциал делается однозначным.

При абсолютном нуле температуры величина  $m$ , может быть только положительной. В противном случае экспонента в знаменателе (12) обращалась бы при  $T = 0$  в бесконечность, а числа заполнения -- в нуль.

### 3. Распределение Бозе - Эйнштейна

Перейдем к выводу закона распределения для идеального бозе-газа, т. е. системы практически не взаимодействующих бозонов. Вначале решим вспомогательную задачу. Возьмем  $N$  неразличимых частиц, помещенных в некоторый длинный ящик (пенал). Разделим этот ящик с помощью  $Z - 1$  перегородок на  $Z$  ячеек (рис. 1) и найдем число способов, которыми частицы могут быть размещены по ячейкам, независимо от числа частиц в каждой ячейке.

Рис. 1.

Произведем все возможные перестановки  $N + Z$  элементов системы, состоящей из частиц и ячеек. В данном случае переставляются не только частицы с частицами или ячейки с ячейками, но и частицы с ячейками. Число таких перестановок равно  $(N + Z)!$ . Однако вследствие неразличимости частиц их перестановки не приводят к

новому распределению. Таких перестановок  $N!$ . Перестановки ячеек также ничего не изменяют. Таких перестановок  $Z!$ . Следовательно, число способов, которыми  $N$  неразличимых частиц могут быть распределены по  $Z$  ячейкам, равно

(13)

Таким же будет число способов, которыми  $N$  бозонов могут быть распределены по  $Z$  состояниям. Разделим, как и при выводе распределения Ферми-Дирака, фазовое пространство на тонкие энергетические слои, в каждом из которых содержится  $N_i$  частиц и  $Z_i$  состояний. Тогда согласно (13) статвес подсистемы из  $N_i$  частиц бозе-газа будет определяться выражением

Статвес всей системы равен произведению статвесов подсистем

Тогда энтропия бозе-газа будет определяться выражением

или

$$S = k \ln \frac{(N_i + Z_i)!}{N_i! Z_i!}.$$

Используя формулу Стирлинга, получаем

$$S = k \ln \frac{(N_i + Z_i)^{N_i + Z_i}}{N_i^{N_i} Z_i^{Z_i}}.$$

Для нахождения максимума этого выражения применяем метод неопределенных множителей Лагранжа. Для этого по аналогии с (7) образуем функцию

$$F = S + \beta N - \beta E = k \ln \frac{(N_i + Z_i)^{N_i + Z_i}}{N_i^{N_i} Z_i^{Z_i}} + \beta N_i - \beta \epsilon_i N_i.$$

Здесь, как и в (7)  $\beta$  и  $\beta \epsilon_i$  множители Лагранжа. Приравняем частные производные функции

$F$  по переменным  $N_i$  нулю:

Отсюда следует, что

В полученном выражении, как и в случае фермионов,  $\beta = 1/T$ ,  $\beta \epsilon_i = \epsilon_i/T$ . Разрешив получившееся в результате равенство относительно  $\langle n_i \rangle$ , получим для среднего числа бозонов в состоянии с энергией  $\epsilon_i$  формулу

(14)



которую называют распределением Бозе-Эйнштейна. Эта формула отличается от (12) только знаком перед единицей в знаменателе.

Химический потенциал  $\mu$  бозе-газа не может быть положительным, потому что при  $\mu > 0$  некоторые из чисел заполнения оказались бы отрицательными, что невозможно. При малых (по сравнению с единицей) числах заполнения экспонента в знаменателе формул (12) и (14) много больше единицы. Поэтому единицей в знаменателе можно пренебречь, в результате чего оба распределения приобретают вид

(15)

где  $A = \exp(\mu/kT)$ . Таким образом, при малых числах заполнения распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна переходят в распределение Больцмана. При выводе распределений (12) и (14) мы предполагали полное число частиц  $N$  наперед заданным и неизменным. В случае, если число частиц непостоянно, условие  $\sum N_i = N$  не имеет места. Поэтому в формуле аналогичной (7), отсутствует слагаемое  $b \delta N_i$ . Это означает, что  $b = 0$ , соответственно и  $\mu = 0$ . Таким образом, химический потенциал бозе-газа с переменным числом частиц равен нулю, вследствие чего распределение (14) имеет вид

(16)

Идеи и выводы квантовой статистики необходимы ниже для понимания свойств твердых тел.

4. Фотонный газ

Предположим, что излучение, находящееся в равновесии со стенками полости, в которой оно заключено, можно представить как идеальный фотонный газ. Фотоны являются бозонами, т.к. спин фотона равен единице. Стенки полости непрерывно излучают и поглощают фотоны. Поэтому число фотонов не является наперед заданным (оно определяется объемом полости и температурой ее стенок). Из непостоянства числа фотонов вытекает, что их распределение по состояниям описывается формулой (16), где  $\epsilon_i = \hbar \omega_i$ :

(17)

Вычислим энергию излучения, отнесенную к единице объема полости и к единичному интервалу частот формулу, т. е. Планка. Энергия фотона не зависит от координат и направления его движения. В этом случае энергия частицы определяется только модулем ее импульса:  $\epsilon = \hbar \omega$ . Поэтому изоэнергетическая поверхность (т. е. поверхность, все точки которой соответствуют одинаковой энергии) представляет собой сферу радиуса  $r$ . Отсюда следует, что объем  $\Delta V$  тонкого энергетического слоя равен объему шарового слоя радиуса  $r$  и толщины  $\Delta r$ , умноженному на объем сосуда, в котором находится газ:

(18)

Найдем число состояний  $Z_i$  фотонов в  $i$ -м тонком энергетическом слое объема  $\Delta V_i = V \cdot 4\pi r_i^2 \Delta r_i$ . Объем ячейки в фазовом пространстве равен  $h^3$ . Поэтому число ячеек равно  $\Delta V_i / h^3$ . В каждой ячейке “помещается” два состояния фотона, различающихся

направлением поляризации. Следовательно,

(19)

(учли, что  $h = 2\pi\hbar$ ). Импульс фотона  $p = \hbar\omega/c = \hbar\omega/c$ . Соответственно  $p^2 = \hbar^2\omega^2/c^2$ . Подстановка этого выражения в (19) дает для числа состояний в  $i$ - слое

(20)

Умножив  $Z_i$  на среднее число заполнения  $\langle n_i \rangle$ , найдем число фотонов, частоты которых заключены в интервале  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , а умножив это число на энергию фотона  $\epsilon_i = \hbar\omega$ , получим энергию фотонов. Подстановка сюда выражений (17) и (20) приводит к формуле

(21)

Разделив  $\sum \epsilon_i$  на  $V$  и на  $\omega$ , найдем плотность энергии электромагнитного излучения, отнесенную к единичному интервалу частот. Таким образом, опустив за ненадобностью индекс  $i$ , получим формулу

(21 a)

совпадающую с формулой Планка.

## 5. Фононный газ

Колебания кристаллической решетки можно представить как фононный газ, заключенный в пределах образца кристалла, подобно тому, как электромагнитное излучение можно представить как фотонный газ, заполняющий полость. Чтобы обсудить эту тему подробнее, нужно знать решение задачи о малых колебаниях системы с большим числом степеней свободы. Ниже будут рассмотрены результаты решения этой задачи, не касаясь способов ее решения.

Колебания систем с большим числом степеней свободы

Положение системы с  $s$  степенями свободы может быть задано с помощью  $s$  величин  $q_i$ , которые называются обобщенными координатами системы. Роль обобщенных координат могут выполнять длины, углы, площади и т. д. Обобщенные координаты одной и той же системы можно выбирать различными способами. Можно показать, что такая система имеет  $s$  собственных частот  $\omega_a$  ( $a$  -- номер собственной частоты, пробегающий значения  $1, 2, \dots, s$ ). При произвольном выборе обобщенных координат  $q_i$  общее решение уравнений движения имеет вид

Следовательно, каждая из функций  $q_i$  представляет собой, вообще говоря, суперпозицию  $s$  гармонических колебаний с частотами  $\omega_a$ .

Энергия системы определяется выражением

где первая сумма дает кинетическую, а вторая -- потенциальную энергию системы;

$a_{ik}$  и  $b_l m$  -- размерные коэффициенты. Таким образом, в выражение для энергии

входят, вообще говоря, не только квадраты обобщенных координат  $q_i$  или обобщенных скоростей, но и произведение координат или скоростей,

соответствующих различным степеням свободы системы. Оказывается, можно

выбрать обобщенные координаты системы так, что изменение каждой из них будет представлять собой простое гармоническое колебание, совершающееся с одной из собственных частот  $\omega_a$ . Обозначив эти координаты посредством  $q_a$ , можно написать:

Обобщенные координаты  $q_a$  совершают независимо друг от друга гармоническое колебание, каждая со своей частотой  $\omega_a$ . Выбранные так обобщенные координаты называются нормальными (или главными), а совершаемые ими гармонические

колебания -- нормальными колебаниями системы.

Изменения во времени произвольно выбранных обобщенных координат  $q_i$  могут быть представлены в виде суперпозиции нормальных колебаний жб :

Выражение для энергии в нормальных координатах имеет вид

Следовательно, энергия системы равна сумме энергий, приходящихся на каждое из нормальных колебаний в отдельности.

В качестве иллюстрации смысла терминов рассмотрим примеры о колебаниях струны и о колебаниях в кристаллической решетке.

Колебания струны. В закрепленной с обоих концов натянутой струне при возбуждении поперечных колебаний устанавливаются стоячие волны (рис. 2), причем в местах закрепления струны должны располагаться узлы. Поэтому в струне возбуждаются с заметной интенсивностью только такие колебания, половина длины волны которых укладывается на длине струны целое число раз.

Рис. 2.

Отсюда вытекает условие

(22)

( $l$  -- длина струны). Длинам волн (22) соответствуют частоты

(23)

( $v$  -- фазовая скорость волны, определяемая силой натяжения струны и массой единицы длины, т. е. линейной плотностью струны). Частоты  $\nu_n$  называются собственными частотами струны. Собственные частоты являются кратными частоте которая называется основной частотой. Гармонические колебания с частотами (23) называются собственными или нормальными колебаниями. Их называют также

гармониками. В общем случае колебание струны представляет собой наложение различных гармоник.

Колебания струны примечательны в том отношении, что для них по классическим представлениям получаются дискретные значения одной из характеризующих колебания величин (частоты). Для классической физики такая дискретность является исключением. Для квантовых процессов дискретность является скорее правилом, чем исключением.

Кристаллическая решетка. Колебания атомов в кристаллической решетке не являются независимыми. Смещение одного из атомов из положения равновесия влечет за собой смещения других соседних с ним атомов. Таким образом, кристалл представляет собой систему  $N$  упруго связанных друг с другом атомов, обладающую  $s = 3N$  степенями свободы.

Выше было показано, что произвольное колебание струны является суперпозицией гармонических стоячих волн. Следовательно, каждое нормальное колебание струны представляет собой стоячую волну. Аналогично каждому нормальному колебанию кристаллической решетки соответствует стоячая волна, устанавливающаяся в объеме кристаллического тела.

Действительно, из-за связи между атомами колебание, возникшее в каком-то месте кристалла, передается от одного атома к другому, в результате чего возникает упругая волна.

Дойдя до границы кристалла, волна отражается. При наложении прямой и отраженной волн образуется стоячая волна. Стоячие волны могут возникать лишь для частот (или длин волн), удовлетворяющих определенным условиям. Если взять кристаллическое тело в виде параллелепипеда с ребрами  $a$ ,  $b$  и  $c$ , то эти условия выражаются формулами (см. раздел "Колебания и волны")

Это значит, что на длине ребер должно размещаться целое число полуволн.

Фононы.

На примере задачи о гармоническом осцилляторе ранее было установлено, что колебательная энергия квантуется. Это приводит к тому, что средняя энергия колебания оказывается отличной от  $kT$ . Энергия гармонического осциллятора может иметь значения

Энергия кристалла  $U$  может быть представлена как сумма энергий нормальных колебаний решетки:

( $N$  -- число элементарных ячеек в кристалле,  $r$  -- число атомов в ячейке).

За вычетом энергии нулевых колебаний энергия нормального колебания частоты  $\omega_i$  складывается из порций величины

Эта порция (квант) энергии называется фононом. Многие процессы в кристалле (например, рассеяние рентгеновых лучей или нейтронов) протекают так, как если бы фонон обладал импульсом

(25)

где  $k$  -- волновой вектор соответствующего нормального колебания. Модуль импульса фонона равен

(26)

(ср. с импульсом фотона, равным  $\hbar\omega/c$ ). Здесь  $k$  -- волновое число, соответствующее колебанию частоты  $\omega$ ,  $v$  -- скорость упругих волн в кристалле.

Фонон во многих отношениях ведет себя так, как если бы он был частицей с энергией (24) и импульсом (25). Однако в отличие от обычных частиц (электронов, протонов, фотонов и т. п.) фонон не может возникнуть в вакууме -- для своего возникновения и существования фонон нуждается в некоторой среде. Подобного рода частицы называются квазичастицами. Таким образом, фонон является квазичастицей. Импульс фонона обладает своеобразными свойствами. При взаимодействии фононов друг с другом их импульс может дискретными порциями передаваться кристаллической решетке и, следовательно, не сохраняется. В связи с этим величину (25) в случае фононов называют не импульсом, а квазиимпульсом.

Таким образом, колебания кристаллической решетки можно представить как

фононный газ, заключенный в пределах образца кристалла. Формально фононное и фотонное представления весьма схожи -- и фотоны, и фононы подчиняются одной и той же статистике. Однако между фотонами и фононами имеется существенное различие: в то время как фотоны являются истинными частицами, фононы являются квазичастицами.

#### 6. Понятие о квантовой теории теплоемкости кристаллов

Для фотонного газа предполагались условия изотропности среды и линейности закона дисперсии ( $\omega = ck$ ). Для кристаллов в общем случае эти условия не выполняются. Из-за электрон-электронного, электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия закон дисперсии для кристаллов имеет сложный вид и зависит от направления в кристалле. В настоящее время с помощью компьютеров эта задача достаточно успешно решается, но рассмотрение методов решения столь громоздких задач выходит за рамки данного курса. Ниже для иллюстрации будут рассмотрены лишь упрощенные законы дисперсии, справедливые только в пределе длинных волн в кристалле (в модели Эйнштейна для оптических колебаний, в модели Дебая для акустических колебаний). Несмотря на свою простоту, в более совершенной модели Дебая (по сравнению с моделью Эйнштейна) было получено качественное согласие с экспериментом. В модели не учитывался вклад электронов в теплоемкость. Согласно классической физике вклад электронов в теплоемкость должен быть столь же существенен, как и вклад ионов в кристалле. Ответ на возникший парадокс был дан в рамках квантовой теории электронного спектра в кристаллах. Эта теория будет обсуждаться после рассмотрения теплоемкости.

##### Модель Эйнштейна

Эйнштейн отождествил кристаллическую решетку из  $N$  атомов с системой  $3N$  независимых гармонических осцилляторов с одинаковой собственной частотой  $\omega$ . Существование нулевой энергии колебаний было установлено значительно позже, лишь после создания квантовой механики. Поэтому Эйнштейн исходил из планковского значения энергии гармонического осциллятора  $\epsilon_p = p\hbar\omega$ . Соответственно в использованном Эйнштейном выражении для среднего значения энергии слагаемое  $\hbar\omega/2$  отсутствовало.

Приняв, что распределение осцилляторов по состояниям с различной энергией подчиняется закону Больцмана, можно найти среднее значение энергии гармонического осциллятора  $\langle \epsilon \rangle$ . Получается выражение, отличающееся от формулы Планка для средней энергии излучения лишь тем, что оно имеет дополнительное слагаемое  $\hbar\omega/2$ . Таким образом,



Умножив второе слагаемое выражения (27) на  $3N$ , Эйнштейн получил для внутренней энергии кристалла формулу

(28)

Продифференцировав выражение (28) по температуре, Эйнштейн нашел теплоемкость кристалла:

(29)

Рассмотрим два предельных случая.

1. Высокие температуры ( $kT \gg \hbar\nu$ ). В этом случае можно положить  $\exp(\hbar\nu/kT) \approx 1 + \hbar\nu/kT$  в знаменателе и  $\exp(\hbar\nu/kT) \approx 1$  -- в числителе формулы (29). В результате для теплоемкости получается значение  $C = 3Nk$ .

Таким образом, мы пришли к закону Дюлонга и Пти.

2. Низкие температуры ( $kT \ll \hbar\nu$ ). При этом условии единицей в знаменателе выражения (14/29) можно пренебречь. Тогда формула для теплоемкости принимает вид

(30)

Экспоненциальный множитель изменяется значительно быстрее, чем  $T^2$ . Поэтому при приближении к абсолютному нулю выражение (30) будет стремиться к нулю практически по экспоненциальному закону.

Опыт показывает, что теплоемкость кристаллов изменяется вблизи абсолютного нуля не экспоненциально, а по закону  $T^3$ . Следовательно, теория Эйнштейна дает лишь качественно правильный ход теплоемкости при низких температурах.

Количественного согласия с опытом удалось достигнуть Дебаю.

Модель Дебая

В этой модели, как и в модели Эйнштейна, рассматривается изотропная среда, но учитывается дисперсия упругих волн.

Число стоячих волн, т. е. нормальных колебаний, частоты которых заключены в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , приходящихся на единицу объема  $V$  кристалла равно (см. (20))

(30)

где  $v$  -- фазовая скорость волны в кристалле. При выводе этой формулы предполагалось, что  $\omega = vk$ , т.е. упругие волны имеют линейный закон дисперсии. Формула (30) не учитывает возможных видов поляризации волны. В твердой среде вдоль некоторого направления могут распространяться три разные волны с одним и тем же значением  $\omega$ , различающиеся направлением поляризации: одна продольная и две поперечные с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. В соответствии с этим формулу (30) нужно видоизменить следующим образом: Здесь  $v_{||}$  -- фазовая скорость продольных, а  $v_{\perp}$  -- поперечных упругих волн. Положим для простоты, что  $v_{||} = v$ ,  $v_{\perp} = v/2$ . Тогда

(31)

Максимальную частоту щт нормальных колебаний решетки можно найти, приравняв полное число колебаний числу степеней свободы, равному  $3n$  ( $n$  -- число атомов в единице объема кристалла; расчет производится для единицы объема):

Отсюда

(32)

В соответствии с(32) наименьшая длина волны, возбуждаемая в кристалле, оказывается равной

где  $d$  -- расстояние между соседними атомами в решетке. Этот результат согласуется с тем, что волны, длина которых меньше удвоенного межатомного расстояния, не имеют физического смысла.

Исключив из равенств (31) и (32) скорость  $x$ , получим для числа нормальных колебаний  $dN_{щ}$  в интервале частот  $dщ$ , приходящегося на единицу объема кристалла, следующее выражение

(33)

Внутренняя энергия единицы объема кристалла может быть представлена в виде где  $\langle e(щ) \rangle$  -- среднее значение энергии нормального колебания частоты щ.

Подставив выражение (27) для  $\langle \epsilon(\omega) \rangle$  и (33) для  $dN_\omega$  придем к формуле

(34)

Здесь  $U_0 = 3p((3/8)\hbar\omega_D)$  -- энергия нулевых колебаний кристалла.  
Производная от  $U$  по  $T$  дает теплоемкость единицы объема кристалла  
Величину  $\Theta$ , определяемую условием  
 $\hbar\omega_D = k \Theta$ ,

называют характеристической температурой Дебая. Температура Дебая указывает  
для каждого вещества ту область, где становится существенным квантование  
энергии колебаний.

Введем переменную  $x = \hbar\omega/kT$ . Тогда выражение для теплоемкости примет вид

(35)

где  $x_D = \hbar\omega_D/kT = \Theta/T$ . При  $T \ll \Theta$  верхний предел интеграла будет очень большим,  
так что его можно приближенно положить равным бесконечности ( $x_D \rightarrow \infty$ ). Тогда  
интеграл будет представлять собой некоторое число, и теплоемкость  $C$  окажется  
пропорциональной кубу температуры:  $C \sim T^3$ . Эта приближенная зависимость  
известна как закон  $T^3$  Дебая. При достаточно низких температурах этот закон  
выполняется во многих случаях очень хорошо.

При  $T \gg \Theta$ , т. е. при  $\hbar\omega_D/kT \ll 1$ , формулу (14/34) можно упростить, положив  
 $\exp(\hbar\omega/kT) \approx 1 + \hbar\omega/kT$ . Тогда для внутренней энергии получается выражение  
а для теплоемкости -- значение  $C = 3pk$ , фигурирующее в законе Дюлонга и Пти.  
О согласии теории Дебая с опытом можно судить по рис. 3, на котором приведены  
данные для теплоемкости алюминия ( $\Theta = 396$  К) и меди ( $\Theta = 309$  К);  $C?$  --

классическое значение теплоемкости, получающееся из квантовых формул при  $T \gg \theta$ . Кривые построены по формуле (35), кружками показаны экспериментальные точки. Формула Дебая хорошо передает ход теплоемкости с температурой лишь для тел с простыми кристаллическими решетками, т. е. для химических элементов и некоторых простых соединений.

Рис. 3.

К телам с более сложной структурой формула Дебая неприменима. Это объясняется тем, что у таких тел спектр колебаний оказывается чрезвычайно сложным. В рассмотренном нами выше случае простой кристаллической решетки (у которой в элементарной ячейке содержится только один атом) каждому значению волнового вектора  $k$  соответствовали три значения собственной частоты колебаний решетки (одно для продольной и два значения для поперечных волн). Если число атомов в элементарной ячейке кристалла равно  $g$ , каждому значению  $k$  соответствует в общем случае  $3g$  различных значений  $\omega$ ; следовательно, частота является многозначной функцией волнового вектора, обладающей  $3g$  ветвями. Так, например, в случае одномерной цепочки, построенной из чередующихся атомов двух сортов ( $g = 2$ ), зависимость  $\omega$  от  $k$  имеет вид, показанный на рис. 4. Одна из ветвей называется акустической, другая -- оптической. Эти ветви различаются дисперсией, т. е. характером зависимости  $\omega$  от  $k$ . Акустическая ветвь при убывании  $k$  идет в нуль, оптическая ветвь имеет своим пределом конечное значение  $\omega_0$ .

Рис. 4.

В трехмерном случае из  $3g$  ветвей три являются акустическими, остальные ( $3g - 3$ ) -- оптическими. Акустическим ветвям соответствуют звуковые частоты, оптическим -- частоты, лежащие в инфракрасной области спектра. При нормальном колебании акустической частоты колеблются относительно друг друга аналогичные атомы, помещающиеся в различных элементарных ячейках. При нормальных колебаниях оптической частоты колеблются относительно друг друга различные атомы внутри каждой из элементарных ячеек; аналогичные атомы различных ячеек находятся при этом на неизменных расстояниях друг от друга.

Теплоемкость фононного газа

Применив к фононному газу распределение Бозе-Эйнштейна, можно получить выражение для энергии колебаний кристаллической решетки, а следовательно, и для теплоемкости кристаллов. Число фононов непостоянно (они могут возникать и исчезать). Поэтому надо взять распределение Бозе-Эйнштейна в виде (17).

Вычисление энергии кристалла, т. е. энергии фононного газа, аналогично приведенному для фотонного газа.

В твердой среде вдоль некоторого направления могут распространяться три разные волны с одним и тем же значением  $\omega$ , различающиеся направлением поляризации, одна продольная и две поперечные с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. Поэтому в формуле (19) множитель 2 (учитывающий две взаимно перпендикулярные поляризации фотонов) нужно заменить множителем 3 (мы считаем скорость продольных и поперечных волн одинаковой). В результате число

состояний в энергетическом слое толщины  $\Delta r_i$  окажется равным  
Из (26) вытекает, что  $\rho_i^2 \Delta r_i = \frac{\hbar^3 \omega_i^2}{v} \Delta r_i$ . Следовательно,

(35)

Умножив  $Z_i$  на среднее число заполнения состояний  $\langle n_i \rangle$  и на энергию фонона  $\hbar \omega_i$ , найдем ту часть энергии (за вычетом энергии нулевых колебаний), которая соответствует интервалу частот  $\Delta \omega_i$ :

(36)

Суммирование выражения (36) по индексу  $i$  даст энергию кристалла (за вычетом нулевой энергии). Заменяя суммирование интегрированием, представим выражение для энергии в виде

(37)

Здесь  $\omega_{\text{max}}$  -- наибольшая частота нормальных колебаний кристаллической решетки,

равная (см. формулу (32)). Соответственно  $\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$ . Заменяя в множителе, стоящем в (37) перед интегралом,  $\frac{1}{\sqrt{V}}$  на  $\frac{1}{\sqrt{6\pi}}$ , приходим к выражению, совпадающему с (34) (в формуле (34) в отличие от (37) энергия кристаллической решетки обозначена буквой  $U$ ). Наконец, проинтегрировав выражение (37) по температуре  $T$ , приходим к формуле (35) для теплоемкости.

## 7. Квантовая теория свободных электронов в металле

В настоящее время отсутствуют методы точного решения динамической задачи для системы многих частиц. Поэтому использование уравнения Шредингера для задачи о взаимодействии множества электронов и ядер в твердом теле не позволяет найти точных решений. Эта задача решается приближенно, путем сведения задачи многих частиц к одноэлектронной задаче об одном электроном, движущемся в заданном внешнем поле. Подобный путь приводит к зонной теории твердого тела. Но прежде рассмотрим основные понятия квантовой теории свободных электронов в металле.

### Уровень Ферми, поверхность Ферми

Согласно модели свободных электронов валентные электроны атомов металла могут свободно перемещаться в пределах образца. Именно валентные электроны обуславливают электропроводность металла, и по этой причине их называют электронами проводимости. Допустим, что электроны проводимости движутся в пределах образца металла совершенно свободно. Положив в уравнении Шредингера  $U = 0$ , получим уравнение Шредингера для свободного электрона:

(38)

( $m$  -- масса,  $e$  -- энергия электрона).

Решение уравнения (38) имеет вид

(39)

где  $k = p/\hbar$  есть волновой вектор электрона, связанный с энергией соотношением

(40)

Пусть число свободных электронов в единице объема металла равно  $n$ . Тогда в образце металла будет содержаться  $nV$  свободных электронов. Вследствие принципа Паули при абсолютном нуле эти электроны расположатся по одному в каждом состоянии на самых низких энергетических уровнях. Поэтому все состояния с энергией  $\epsilon$ , меньшей некоторого значения  $\epsilon_F(0)$ , будут заполнены электронами, состояния же с  $\epsilon > \epsilon_F(0)$  будут вакантными. Энергия  $\epsilon_F(0)$  называется уровнем Ферми при абсолютном нуле. Уровень Ферми играет роль параметра  $\epsilon_F$  в распределении электронов по состояниям с различной энергией. Этот параметр слабо зависит от температуры (см. ниже). Величина  $\epsilon_F(0)$  представляет собой значение параметра  $\epsilon_F$  при  $T = 0$  К.

Поверхность постоянной энергии в  $k$ -пространстве (или, что то же самое, в  $p$ -пространстве;  $p = \hbar k$ ), соответствующая значению энергии, равному  $\epsilon_F$ , носит название поверхности Ферми. В случае свободных электронов эта поверхность описывается уравнением

(41)

(см. (40)) и, следовательно, имеет форму сферы. При абсолютном нуле температуры поверхность Ферми отделяет состояния, заполненные электронами, от незаполненных состояний.

Электронный газ и его некоторые свойства



В приближении свободных электронов электроны рассматриваются как идеальный газ. Металлический образец представляет собой для электронов трехмерную потенциальную яму. Решение уравнения Шрёдингера для частицы, находящейся в такой яме, показывает, что энергия частицы может иметь только дискретные (квантованные) значения. Электроны являются фермионами (их спин равен  $1/2$ ); поэтому распределение электронов по энергетическим уровням описывается функцией распределения Ферми-Дирака. При выводе этой формулы (12) мы считали уровни энергии невырожденными, т. е. не учитывали возможности того, что данной энергии могут соответствовать несколько различных квантовых состояний частицы. Электроны обладают одной и той же энергией в двух состояниях, различающихся ориентацией спина (т. е. значениями квантового числа  $m_s$ , которое может быть равно  $\pm 1/2$ ). В связи с этим среднее число электронов, находящихся на уровне энергии  $\epsilon_i$ , определяется выражением

(42)

Имеющий размерность энергии параметр  $\mu$  в формуле (12) часто обозначают через  $\epsilon_F$  и называют уровнем Ферми или энергией Ферми, что и было использовано в формуле (42). Отметим, что  $\epsilon_F > 0$ , иначе некоторые числа заполнения обращались бы при  $T > 0$  К в нуль.

При абсолютном нуле электроны располагаются попарно на самых низких доступных для них уровнях. В соответствии с этим зависимость  $\langle n_i \rangle$  от  $\epsilon_i$  имеет вид, показанный на рис. 5. Вследствие дискретности уровней горизонтальный участок графика состоит из отдельных точек. Однако уровни расположены столь густо, что изображающие их точки сливаются в непрерывную линию.

Рис. 5.

Каждой ячейке фазового пространства соответствуют два состояния электрона, различающиеся направлением спина. Поэтому, как и в случае фотонов, число состояний в тонком энергетическом слое объема  $\Delta V$  определяется формулой (см. (19))

(43)

Импульс электрона связан с его энергией соотношением  $\epsilon_i = p^2/2m$ . Отсюда  $p_i = (2m\epsilon_i)^{1/2}$ , а  $p_i = m v_i$ . Перемножив эти выражения, найдем, что Произведя в (43) такую замену, получим

(44)

Введя обозначения

(45)

представим формулу (44) в виде

(46)

При абсолютном нуле заполнены  $N$  нижних состояний, где  $N$  -- число электронов в данном образце металла. Следовательно, сумма чисел  $Z_i$ , соответствующих энергиям от 0 до  $\epsilon_{\max}$ , должна быть равна  $N$ :

(47)

(учли, что при абсолютном нуле  $\epsilon_{\max} = \epsilon_F$ ). Приняв во внимание, что  $\beta\epsilon_i \ll \epsilon_i$ , можно в формуле (47) заменить суммирование интегрированием. Тогда

(48)

Подстановка выражения (45) для  $A$  дает  
Отсюда с учетом того, что  $N/V = n$  есть концентрация свободных электронов, т. е. их число в единице объема металла, получается для уровня Ферми при абсолютном нуле формула

(49)

Оценка дает для  $\epsilon F(0)$  примерно 5 эВ в случае характерного значения  $n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ .  
Величина

(50)

называется температурой Ферми. Для  $\epsilon F(0) = 5 \text{ эВ}$  температура Ферми равна примерно 60 000 К, т. е. в 200 раз превышает комнатную температуру. Теперь можно найти среднюю энергию электронов при абсолютном нуле. Для этого нужно умножить число состояний  $Z_i$  на энергию  $\epsilon_i$  и просуммировать произведения по соответствующим значениям индекса  $i$ . В результате получится суммарная энергия  $E$  свободных электронов, заключенных в объеме  $V$ :  
Замена суммирования интегрированием дает

(51)

Разделив суммарную энергию  $E$  на число электронов  $N$ , т. е. взяв отношение выражений (51) и (48), найдем среднюю энергию свободных электронов при абсолютном нуле:

(52)

Температура вырождения

Уровень Ферми, хотя и очень слабо, но зависит от температуры. Для температур, удовлетворяющих условию  $kT < eF$ , эта зависимость описывается приближенной формулой

(53)

Для комнатных температур  $kT \approx 0,025$  эВ, в то время как  $eF \approx 5$  эВ. Следовательно, при температуре порядка 300 К  $eF$  отличается от  $eF(0)$  лишь на 0,002 %. Поэтому во многих случаях можно полагать  $eF$  равным  $eF(0)$ . Однако для понимания некоторых явлений зависимость  $eF$  от  $T$  имеет принципиальное значение.

При температурах, отличных от нуля, график функции (42) имеет вид, показанный на рис. 6. Заметное отличие от графика, изображенного на рис. 5, наблюдается лишь в области порядка  $kT$ . Чем выше температура, тем более полого идет ниспадающий участок кривой.

Рис.6.

Поведение электронного газа в сильной степени зависит от соотношения между температурой кристалла и температурой Ферми (см. (50)).

Различают два предельных случая.

Если  $T \ll T_F$ , т. е.  $kT \ll eF$ , электронный газ называется вырожденным.

Если  $T \gg T_F$ , т. е.  $kT \gg eF$ , электронный газ называется невырожденным.

Температура Ферми для металлов составляет несколько десятков тысяч кельвин.

Поэтому даже при температуре, близкой к температуре плавления металла (порядка 103 К), электронный газ в металле является вырожденным. В полупроводниках концентрация свободных электронов оказывается много меньшей, чем в металлах.

Соответственно уровень Ферми мал (согласно (49)  $eF$  пропорционально  $n^{2/3}$ ).

Поэтому уже при комнатной температуре электронный газ во многих полупроводниках является невырожденным и подчиняется классической статистике....