

Лекция 14. Квантовая механика систем  
тождественных частиц. Обменное  
взаимодействие. Фермионы и бозоны.  
Распределения Ферми-Дирака и  
Бозе-Эйнштейна

Штыгашев А.А.

Новосибирск, НГТУ

# Обменное взаимодействие

При заполнении клеток таблицы химических элементов Менделеева оговаривалось, что помимо принципа Паули, необходимо также учитывать требование минимизации полной энергии системы «электрон-атомный остов».

Оказалось, что

в многоэлектронном атоме, наряду с взаимодействием между зарядами существенно **обменное** взаимодействие.

**Обменное взаимодействие** – взаимодействие между тождественными частицами, эффективно проявляющееся как результат некоторого, не имеющего классического аналога, взаимодействия, т.е. **обменное взаимодействие** имеет чисто квантовую природу.

Наиболее ярко обменное взаимодействие проявляется при образовании из двух нейтральных атомов молекулы, например молекулы водорода  $H_2$ .

Почему атомы образуют связанный объект - молекулу?

Двухэлектронная волновая функция  $\Psi$  системы может быть представлена в виде произведения координатной  $\Phi$  и спиновой волновой функции  $\chi$ .

$$\Psi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(S_{z1}, S_{z2}) \quad (1)$$

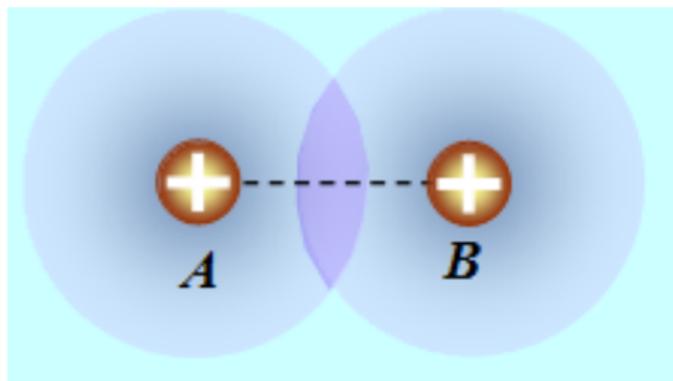
Здесь  $S_{z1}$  и  $S_{z2}$  - проекции спинового момента.

В отсутствии внешних полей ВФ фермионов  $\Psi$  является антисимметричной при перестановке частиц, тогда:

- если координатная ВФ симметричная функция:  
 $\Phi(1, 2) = \Phi(2, 1) \equiv \Phi_S$ , то спиновая ВФ  $\chi$  антисимметричная функция (парасостояние)  $\Psi(1, 2) = \Phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(S_\uparrow, S_\downarrow)$
- если координатная ВФ антисимметричная функция:  
 $\Phi(1, 2) = -\Phi(2, 1) \equiv \Phi_A$ , то спиновая ВФ  $\chi$  симметричная функция (ортосостояние)  $\Psi(1, 2) = \Phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(S_\uparrow, S_\uparrow)$ .

То есть, что в двухэлектронной системе существует корреляция между состояниями частиц.

Например, изменение спина одного электрона, приводит к изменению состояния второго электрона.

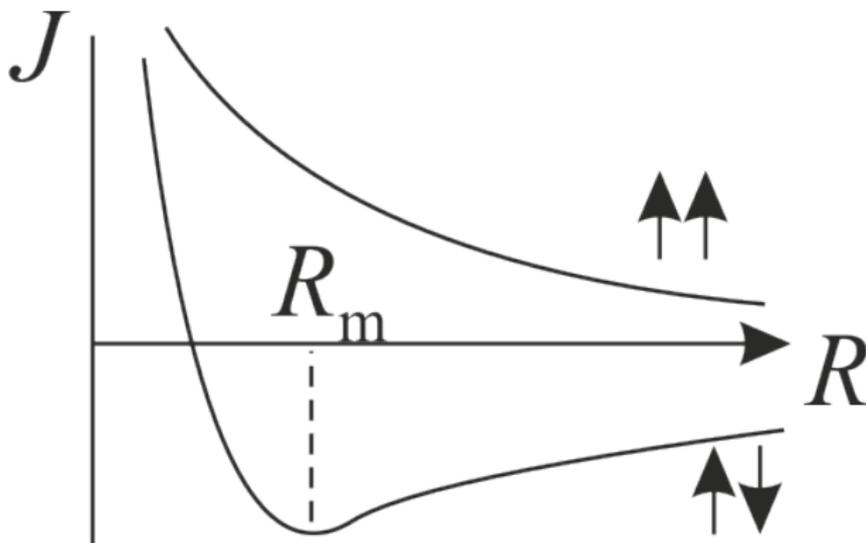


Электронные облака (волновые функции) этих электронов могут перекрываться, существует вероятность того что электрон некоторое время проводит не у своего атома, а у соседнего. Именно это является причиной обменного взаимодействия.

Обменная энергия отличается от нуля, только если электронные облака атомов перекрываются.

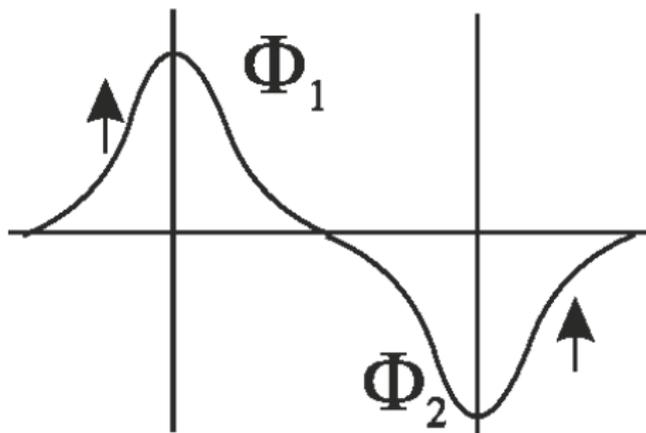
Чем больше степень перекрытия, тем больше обменная энергия. В зависимости от четности спиновой волновой функции обменная энергия может быть положительной или отрицательной.

График потенциальной энергии обменного взаимодействия



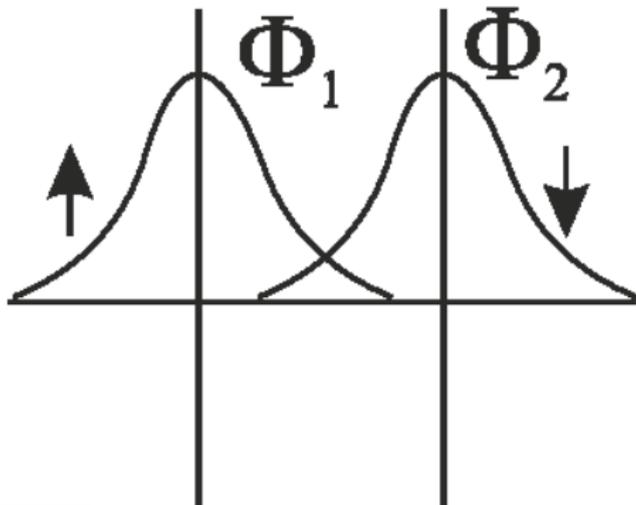
# Образование молекулы зависит от знака $J(R)$ : $\uparrow\uparrow$

- Пусть  $\uparrow\uparrow$ , тогда координатная волновая функция  $\Phi$  является антисимметричной функцией, вблизи середины между ядрами отсутствует перекрывание перекрывания электронных облаков, нет притяжения электронами ядер и атомы не образуют молекулу.



# Образование молекулы зависит от знака $J(R)$ : $\uparrow\downarrow$

- Пусть  $\uparrow\downarrow$ , тогда координатная волновая функция  $\Phi$  является симметричной функцией, электронные облака перекрываются и электроны в области перекрытия притягивают ядра атомов, образуя молекулу.



Обменная энергия влияет на энергию стационарных состояний в **атомах**, начиная с гелия, определяет ковалентную связь в **молекулах**, в **кристаллах** и т.п.

# Квантовые распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

Квантовой статистикой называется теория систем частиц, подчиняющихся квантовым закономерностям.

# Модель Максвелла-Больцмана

Рассмотренные в классической физике системы многих частиц относились к системам с одинаковыми, но **различимыми** частицами, которые можно перенумеровать. Поэтому при подсчете микросостояний, в которых хотя бы пара частиц поменяется местами, считаются разными микросостояниями. Такая модель системы называется **моделью Максвелла-Больцмана**.

Если считать, что частицы принципиально неразличимы, то возникают еще две модели систем частиц, которые различаются друг от друга по поведению частиц в отношении микросостояний.

- Если в данном микросостоянии может находиться не более одной частицы, то такая модель системы называется **моделью Ферми-Дирака**.
- Если в данном микросостоянии может находиться сколько угодно неразличимых частиц, то такая модель системы называется **моделью Бозе-Эйнштейна**.

Как было показано Паули в 1940 году, частицы с целым спином подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, а частицы с полуцелым спином – статистике Ферми-Дирака. Задачей квантовой статистики является отыскание функции распределения системы частиц.

Стационарные квантовые состояния частицы характеризуются набором энергетических уровней  $E_i$ , как решения стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (2)$$

Каждый уровень энергии  $E_i$  включает в себя набор микросостояний, одинаковых по энергии, но различающихся по другим характеристикам.

Задача состоит в определении различных способов занятия частицами с данной энергией  $E_i$  доступных для них состояний. Для этого используют вероятностное описание.

Число микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние, называется статистическим весом или термодинамической вероятностью макросостояния.

Вероятностью макроскопического состояния системы называется отношение его термодинамической вероятности к общему числу возможных микросостояний системы.

Пользуясь элементарными вероятностными представлениями, представим каждый  $i$ -й уровень как  $i$ -й ящик, куда можно помещать частицы с энергией  $E_i$  и число таких ящиков равно числу уровней энергии.

Такие ящики имеют внутреннюю структуру, то есть каждый ящик разбивается на  $g_i$  подъящиков.

В общем случае число подъящиков может быть различно для разных ящиков.

- В модели Бозе-Эйнштейна в любой подъящик можно поместить любое число частиц.
- В модели Ферми-Дирака в подъящик можно поместить только одну частицу.

# Распределение Ферми-Дирака

Рассмотрим детально модель системы частиц Ферми-Дирака. В каждом  $i$ -м ящике можно поместить  $n_i$  частиц, причем

$$n_i \leq g_i \quad (3)$$

Полное число частиц системы равно

$$n = \sum_i n_i \quad (4)$$

Число микросостояний  $\Gamma_i$  (способов размещения  $n_i$  частиц в одном ящике) находится по правилам комбинаторики

$$\Gamma_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (5)$$

# Проверка комбинаторной формулы

1	1	0		1	1	0	0		1	1	0	0	0
1	0	1		1	0	1	0		1	0	1	0	0
0	1	1		1	0	0	1		1	0	0	1	0
				0	1	1	0		1	0	0	0	1
				0	1	0	1		0	1	1	0	0
				0	0	1	1		0	1	0	1	0
									0	1	0	0	1
									0	0	1	1	0
									0	0	1	0	1
									0	0	0	1	1

$$\Gamma_i = \frac{3!}{2!(3-2)!} = 3 \quad \Gamma_i = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6 \quad \Gamma_i = \frac{5!}{2!(5-2)!} = 10 \quad (6)$$

Так как микросостояния независимые (полная вероятность независимых событий есть произведение вероятностей независимых событий), то полное число микросостояний системы (термодинамическая вероятность данного макросостояния) равно

$$\Gamma = \prod_i \Gamma_i$$

$$\Gamma = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7)$$

Из-за хаотического теплового движения частиц газа все микросостояния, соответствующие данному макросостоянию, равновероятны.

Равновесному термодинамическому состоянию соответствует МАКСИМУМ числа микросостояний  $\Gamma$ .

Таким образом, максимум числа микросостояний  $\Gamma$  определяется условиями

$$\begin{cases} dn = 0 \\ dE = 0 \\ d\Gamma = 0 \end{cases} \quad (8)$$

где

$$n = \sum_i n_i,$$

$$E = \sum_i E_i,$$

$$\Gamma = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (9)$$

Учитывая монотонный характер логарифма, то экстремум логарифма непрерывной функции совпадает с экстремумом самой функции, тогда по техническим причинам (из-за свойства логарифма переводить произведение в сумму) вместо условия  $d\Gamma = 0$  удобнее использовать условие  $d \ln \Gamma = 0$ .

$$\begin{cases} dn = 0 \\ dE = 0 \\ d \ln \Gamma = 0 \end{cases} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} dn &= \sum_i dn_i, \\ dE &= \sum_i E_i dn_i, \\ d \ln \Gamma &= \sum_i \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial n_i} dn_i \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}\sum_i dn_i &= 0, \\ \sum_i E_i dn_i &= 0, \\ \sum_i \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial n_i} dn_i &= 0\end{aligned}\tag{12}$$

Представим эти суммы в виде линейной комбинации,

$$d \ln \Gamma - \beta dE - \alpha dn = 0 \quad (13)$$

$$\sum_i \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial n_i} - \beta E_i - \alpha \right) dn_i = 0 \quad (14)$$

Последняя сумма равна нулю только тогда, когда каждое  $i$ -е слагаемое в круглых скобках равно нулю!

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial n_i} - \beta E_i - \alpha = 0 \quad (15)$$

Учитывая определение  $\Gamma$  и формулу Стирлинга

$$\ln n! = n \ln n - n, \quad (16)$$

тогда

$$\ln \Gamma_i! = \ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!, \quad (17)$$

$$\ln \Gamma_i! = g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i), \quad (18)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial n_i} = -\frac{\partial \ln n_i!}{\partial n_i} - \frac{\partial \ln(g_i - n_i)!}{\partial n_i} \quad (19)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial n_i} = -\ln n_i + \ln(g_i - n_i) = \ln \left( \frac{g_i}{n_i} - 1 \right) \quad (20)$$

Подставляя (20) в (15), получаем

$$\ln \left( \frac{g_i}{n_i} - 1 \right) - \beta E_i - \alpha = 0,$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{\beta E_i + \alpha} \quad (21)$$

Таким образом, число частиц на одно микросостояние с энергией  $E_i$  равно

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + e^{\beta E_i + \alpha}} \quad (22)$$

Функция (22) представляет функцию **распределения Ферми-Дирака**, в которой необходимо определить параметры  $\beta$  и  $\alpha$ .

При  $n_i/g_i \ll 1$  распределения частиц должны переходить в распределение

$$p_i = A e^{-E_i/kT} \quad (23)$$

где  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - постоянная Больцмана.

Из (23)

$$\frac{n_i}{g_i} \approx e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (24)$$

Сравнивая (24) и (23), получаем

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (25)$$

Параметр  $\alpha$  определяется из условия нормировки распределения частиц на полное число частиц в системе (4)

$$n = \sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{1 + e^{E_i/kT + \alpha}} \quad (26)$$

Исторически этот параметр обозначают как

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (27)$$

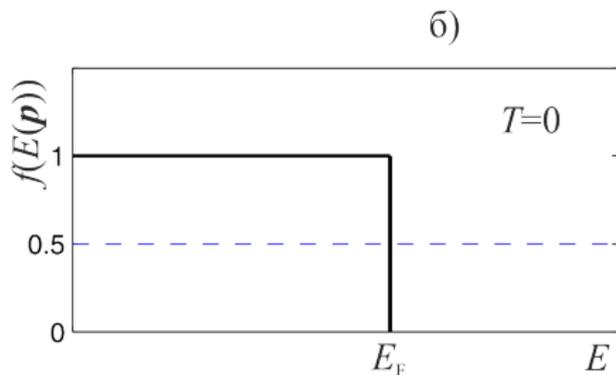
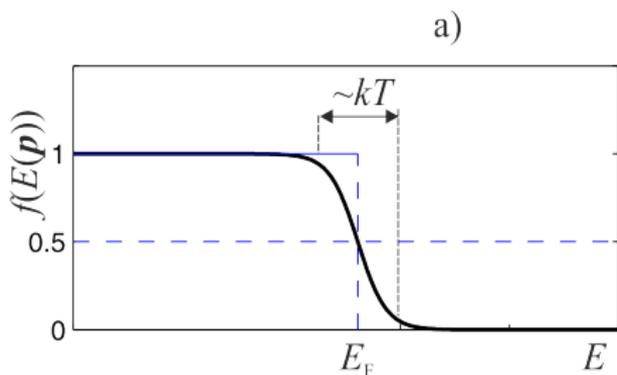
где  $\mu$  - химический потенциал, который определяет изменение внутренней энергии системы при добавлении к ней одной частицы при условии, что все остальные физические величины, от которых зависит внутренняя энергия, фиксированы.

Среднее число тождественных частиц на одно квантовое состояние (среднее число заполнения  $i$ -го квантового состояния) равно

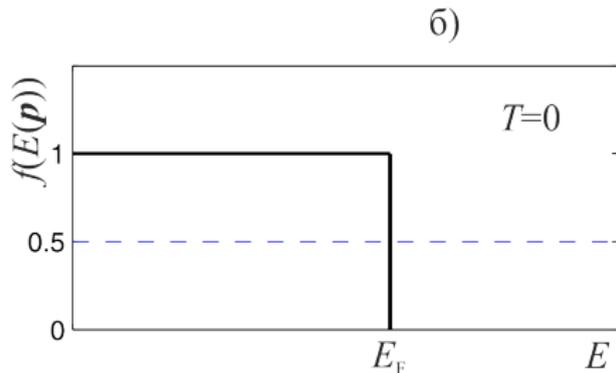
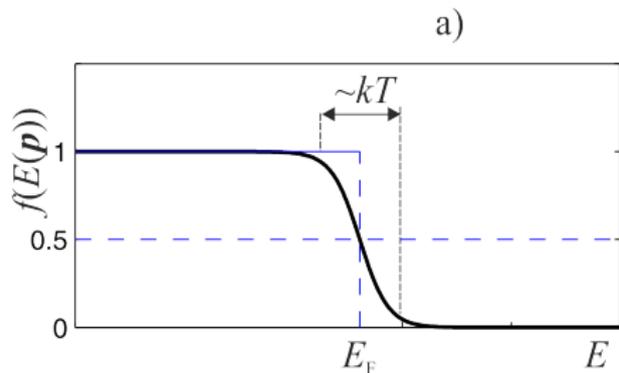
$$\frac{n_i}{g_i} \equiv f_{FD}(E_i) = \frac{1}{1 + e^{(E_i - \mu)/kT}} \quad (28)$$

Окончательно, распределение Ферми-Дирака принимает вид

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu)/kT}} \quad (29)$$

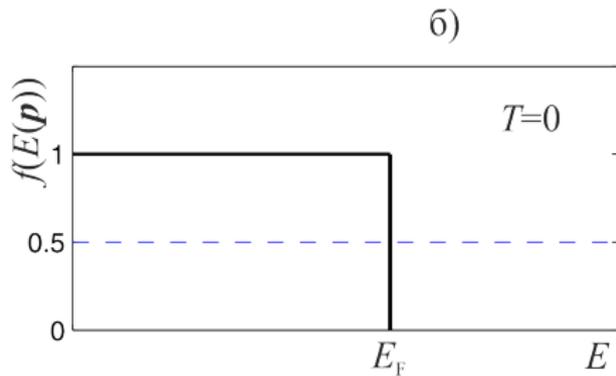
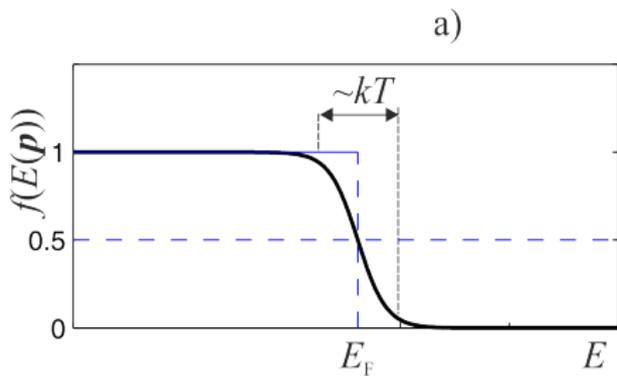


При  $T \rightarrow 0$  функция Ферми-Дирака представляет собой ступенчатую функцию, при этом все состояния ниже значения химического потенциала  $\mu_0$  заполнены, а выше – пустые.



Уровень с  $E_F = \mu_0$  заполнен на половину, этот уровень называется **уровнем Ферми**.

При  $T > 0$  К часть частиц занимает более высокие энергетические состояния, следовательно  $\mu < \mu_0$ , а переходная область имеет ширину  $\approx 4kT$ .



Химический потенциал  $\mu$  определяется из условия

$$f_{FD}(\mu) = 1/2 \quad (30)$$

# Распределение Бозе-Эйнштейна

В модели систем частиц Бозе-Эйнштейна в любой  $i$ -й подъящик можно поместить любое число частиц  $n_i$ , причем  $n_i \leq n$ . Согласно правилам комбинаторики, число микросостояний (способов размещения  $n_i$  частиц в одном ящике)  $\Gamma_i$  находится так

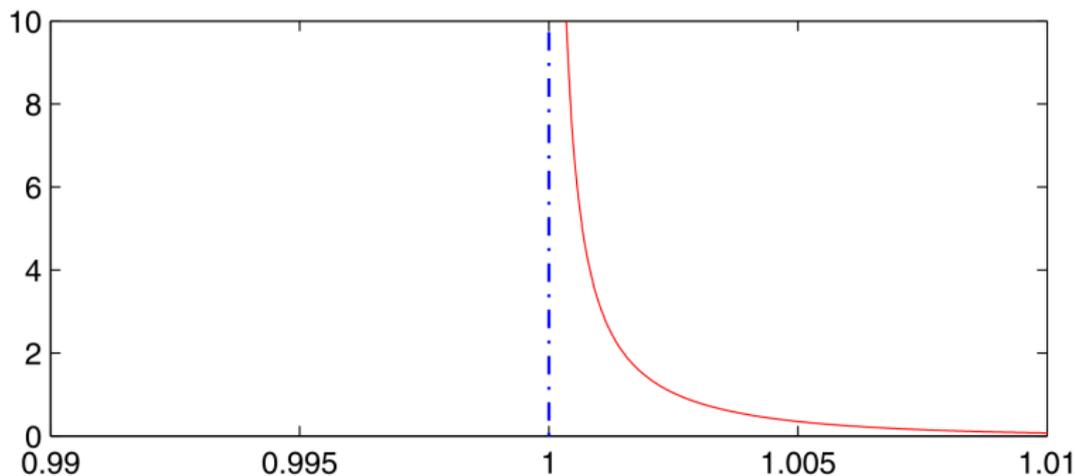
$$\Gamma_i = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (31)$$

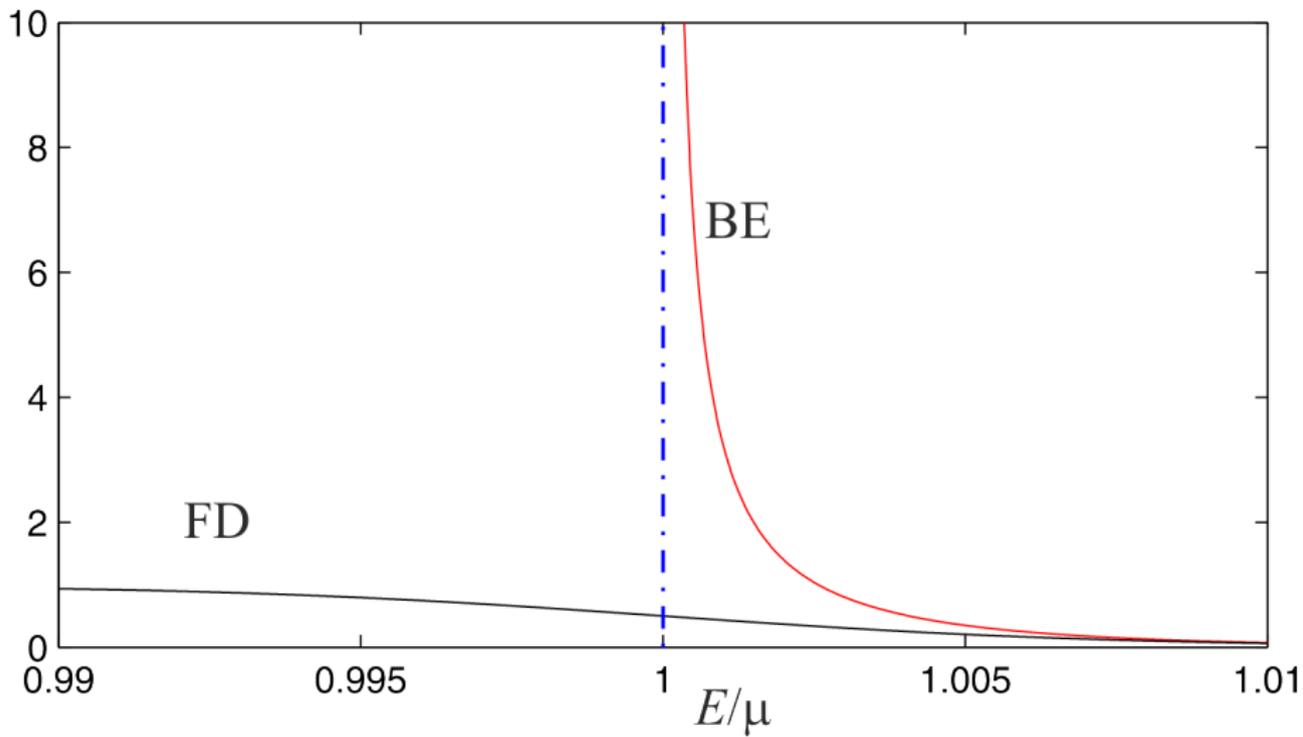
Повторяя рассуждения, аналогичные выше приведенным, сразу выпишем результат: среднее число тождественных частиц на одно квантовое состояние (среднее число заполнения  $i$ -го квантового состояния) равно

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} - 1} \quad (32)$$

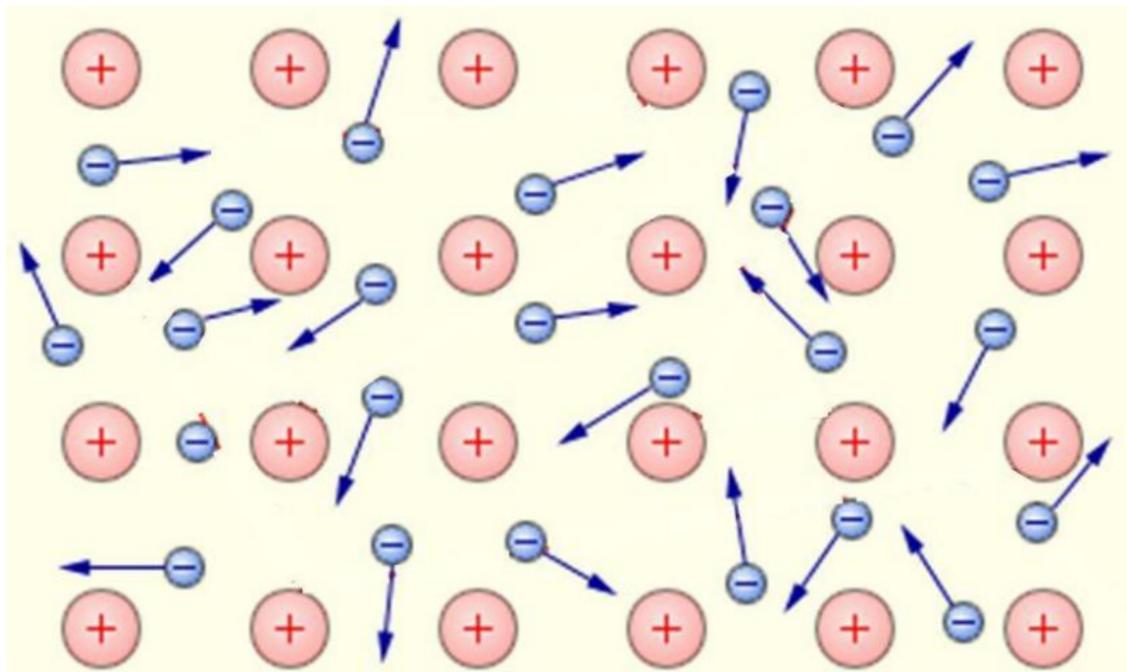
Окончательно, распределение Бозе-Эйнштейна принимает вид

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} - 1} \quad (33)$$





# Электронный газ в трехмерном пространстве



В  $1 \text{ см}^3$  число электронов  $\approx 10^{22}$ , поэтому их уровни энергий расположены очень густо

Квантовая частица занимает какой-то объём  $\Delta x \Delta y \Delta z$  в координатном пространстве и объём  $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$  в импульсном пространстве.

Координата и импульс квантовой частицы неразрывно связаны соотношением неопределенностей, поэтому частица может занимать некоторый неуменьшаемый объём  $(2\pi\hbar)^3$  в связанном пространстве координат-импульсов, который называется фазовым пространством (ФП).

Число состояний в объеме ФП  $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ , равно

$$g_i = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{xi} \Delta p_{yi} \Delta p_{zi} \quad (34)$$

где множитель  $g$  учитывает внутренние степени свободы, для электрона спин может принимать два значения, поэтому  $g = 2$ .

Полное число свободных электронов

$$n = \sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{(E_i - \mu)/kT} + 1} \quad (35)$$

$$n = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \sum_i \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} + 1} \Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{xi} \Delta p_{yi} \Delta p_{zi} \quad (36)$$

Считая, что полная энергия «свободного» электрона определяется его кинетической энергией  $E_i = p_i^2/2m$ , тогда для  $n$  от суммы можно перейти к интегрированию, причем для импульсного подпространства с элементом  $dp_x dp_y dp_z$  удобно интегрировать в сферической системе координат

Элемент импульсной части фазового пространства (объем шарового слоя) есть

$$dV_p = dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp, \quad (37)$$

тогда

$$n = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int_V dx dy dz \int_{V_p} \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dp_x dp_y dp_z \quad (38)$$

$$n = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} V \int_{V_p} \frac{1}{e^{(p^2 - 2m_e\mu)/2m_e kT} + 1} 4\pi p^2 dp, \quad (39)$$

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e} \quad (40)$$

Приведенный интеграл не вычисляется аналитически, но в подавляющем числе хорошим приближением является лишь учет первого члена разложения подынтегральной функции, сразу напишем ответ

$$n = \frac{4gV}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_e \mu_0}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (41)$$

отсюда можно получить оценку химического потенциала

$$\mu_0 = \frac{2\pi \hbar^2}{m_e} \left( \frac{3n\sqrt{\pi}}{4gV} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{6n\pi^2}{gV} \right)^{2/3} \quad (42)$$

# Пример

Оценка химического потенциала для меди

$$n = \frac{\rho}{\mu_{Cu}} N_A = \frac{8.8 \cdot 10^3}{6.3 \cdot 10^{-3}} 6.02 \cdot 10^{23} = 8.4 \cdot 10^{28} \quad (43)$$

$$\mu_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e} \left( \frac{3n\sqrt{\pi}}{4gV} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{6n\pi^2}{gV} \right)^{2/3} = 1.12 \cdot 10^{-18} \quad (44)$$

или  $\mu_0 = 7.0$  эВ ( $1$  эВ =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  Дж).

Такое значение химического потенциала ( $\mu_0 = 7.0$  эВ) характерно для металлов и кинетическая энергия свободных электронов в металле значительно меньше этого характерного значения. Температура в энергетических единицах много меньше  $\mu_0$ , например для комнатных температур  $T = 300$  К,  $kT = 0.0259$  эВ. Это означает, что в металлах при низких температурах ( $T \leq 300$  К) экспонентой в функции распределения Ферми-Дирака можно пренебречь. Такой **электронный газ** называется **вырожденным электронным газом**.

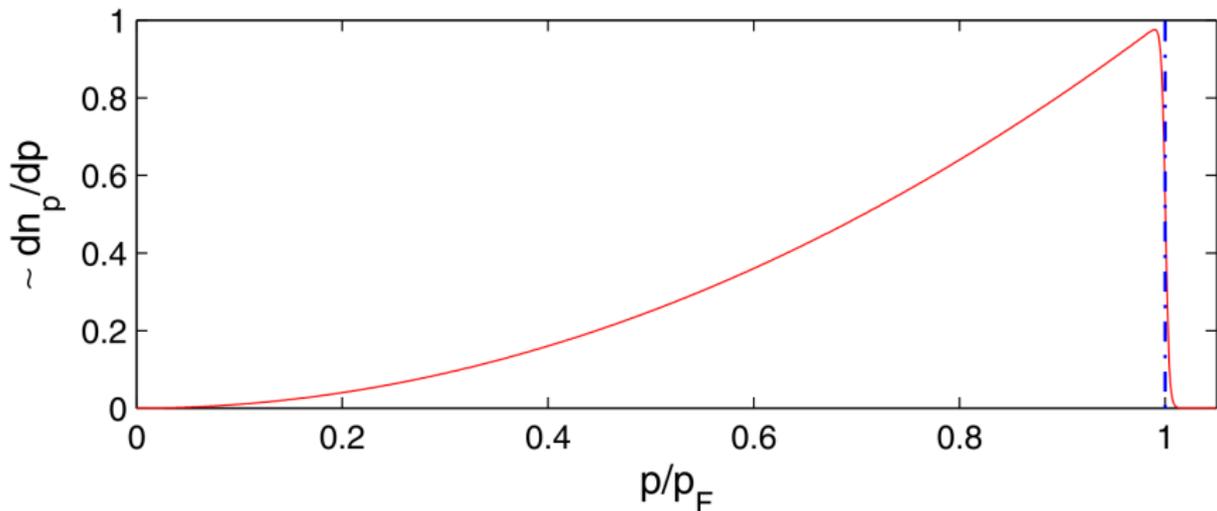
# Распределение электронов по импульсам

Найдем число электронов, чьи импульсы заключены в интервале от  $p$  до  $p + dp$ , для этого достаточно проинтегрировать (39) только по пространственным координатам

$$dn_p = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp}{e^{(p^2 - 2m_e\mu)/2m_e kT} + 1} \quad (45)$$

для вырожденного электронного газа распределение упрощается

$$dn_p = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp \quad (46)$$



где  $p_F = \sqrt{2m_e E_F}$  импульс Ферми,  $E_F$  - энергия (уровень) Ферми, которая эквивалентна  $\mu_0$  (максимальная энергия фермиона в системе при  $T = 0$  К).

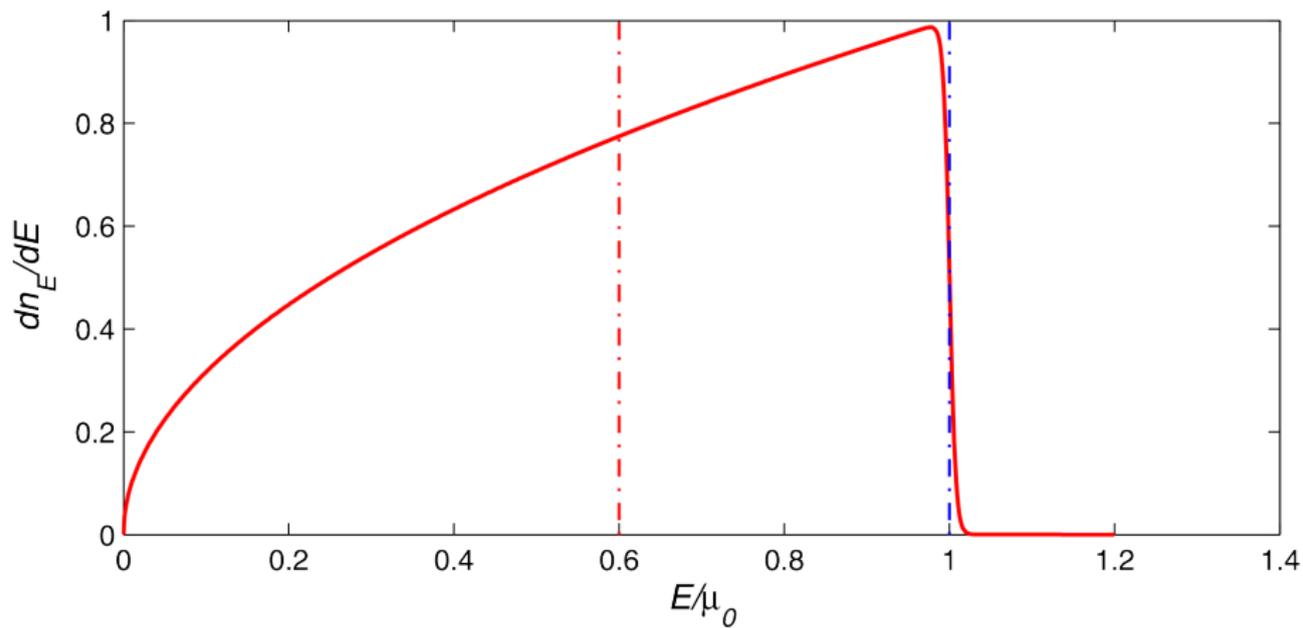
# Распределение электронов по энергиям

Найдем число электронов, чьи импульсы заключены в интервале от  $E$  до  $E + dE$ , для этого достаточно заменить импульс на энергию, согласно  $E = p^2/2m_e$  тогда

$$dn_E = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}. \quad (47)$$

Для вырожденного электронного газа распределение упрощается

$$dn_E = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (48)$$



Средняя энергия электронов при  $T = 0$  К легко вычисляется из (48)

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\mu_0} E dn_E}{\int_0^{\mu_0} dn_E} = \frac{3}{5} \mu_0 \quad (49)$$

# ТЕСТ 14

Укажите функцию распределения Ферми-Дирака?

- 1.  $f(E) = \exp(-E/kT)$
- 2.  $f(E) = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \exp(-E/kT)$
- 3.  $f(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu)/kT) + 1}$
- 4.  $f(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu)/kT) - 1}$