

## Вывод функции распределения для фермионов

Второй класс квантовых частиц – фермионы – не только тождественны и неразличимы, как бозоны, но и дополнительно подчиняются так называемому принципу Паули, одна из формулировок которого такова : в одном квантовом состоянии не может быть более одного фермиона, т.е. это состояние либо свободно, либо в нем находится лишь один фермион. Учитывая это свойство фермионов, снова рассмотрим выражение (99), которое мы назвали большим каноническим распределением, так как в нем содержится не только статистика классических частиц, но и статистики квантовых частиц.

Итак, снова начнем с анализа выражения (99):

$$\bar{N}_n = \Theta \frac{\partial}{\partial m} \ln \sum \exp \frac{mN_n - E_n N_n}{\Theta}. \quad (99)$$

В нашей задаче число  $N$  может принимать лишь два значения: 0 и 1.

Поэтому от суммы остаются лишь два слагаемых и вычисление  $\bar{N}_n$  существенно упрощается. После элементарных действий, получаем:

$$\bar{N}_n = \frac{1}{\exp \frac{E_n - m}{\Theta} + 1} = r_{\Phi-D} \quad (101)$$

Именно это выражение и называется функцией распределения для фермионов, функцией распределения в статистике Ферми – Дирака.

## Проверка выполнимости принципа соответствия

Квантовые статистики являются более общими по сравнению с классической статистикой Гиббса. Поэтому квантовые статистики должны удовлетворять принципу соответствия, который утверждает, что всякая более общая физическая теория должна содержать в себе предшествующую теорию, тем самым устанавливая границы ее применимости. Запишем обе квантовые статистики с помощью одной формулы:

$$r_{B-\Phi}^{\Phi-D} = \frac{1}{\exp \frac{E - m}{\Theta} \pm 1}. \quad (102)$$

Если выполняется условие

$$\exp \frac{E - m}{\Theta} \gg 1, \quad (103)$$

то, пренебрегая единицей в знаменателе формулы (102), получаем:

$$\frac{1}{\exp \frac{E - m}{\Theta} \pm 1} \approx \frac{1}{\exp \frac{E - m}{\Theta}} = \exp \frac{m}{\Theta} \cdot \exp \left( -\frac{E}{\Theta} \right) = \text{Const} \cdot \exp \left( -\frac{E}{\Theta} \right)$$

а это и есть распределение Гиббса. Принцип соответствия выполняется.

Условие (103) может быть записано и так  $\frac{E - m}{\Theta} \gg 0$ , или, учитывая, что

$\Theta > 0$ , получаем, что условием перехода к статистике Гиббса является неравенство  $(E - m) \gg 0$ . В случае бозонов, для которых  $m \leq 0$ , это условие выполняется автоматически всегда. Ниже будет установлено, что для фермионов  $m > 0$ , и нам нужно будет уточнить условие выполнимости принципа соответствия.

Условие (103) называется условием не вырождения, идеальный газ является классическим. Если же условие (103) не выполняется, то идеальный газ называется вырожденным, чисто квантовым.

Получим условие не вырождения идеального газа в другом представлении. Для квантовых статистик мы получили следующее выражение:

$$N_n = \frac{g_n}{\exp \frac{E_n - m}{kT} \pm 1},$$

где коэффициент  $g_n$  будет учитывать число фазовых ячеек, в которых могут разместиться квантовые частицы.

Переходя к классическим частицам, как и выше, пренебрежем единицей в знаменателе и подсчитаем полное число частиц нашей системы:

$$N = \sum_n N_n = \sum g_n \exp \frac{m - E_n}{kT} = \exp \frac{m}{kT} \sum g_n \exp \left( -\frac{E_n}{kT} \right)$$

Снова получим условие не вырождения:

$$\exp \left( -\frac{m}{kT} \right) = \frac{\sum g_n \exp \left( -\frac{E_n}{kT} \right)}{N} \gg 1. \quad (*)$$

Число фазовых ячеек равно:

$$g_n = \frac{4}{3} p p^3 \frac{V}{h^3},$$

откуда

$$dg_n = \frac{4}{3} p V \frac{1}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} E^{\frac{1}{2}} dE,$$

где сделан переход от импульса к энергии частиц идеального газа.

Составим условие (\*), перейдя от суммирования к интегрированию и подставляя значение несобственного интеграла:

$$\frac{(2pmkT)^{\frac{3}{2}}}{n_0 h^3} \gg 1.$$

Из полученного условия следует, что идеальный газ менее вырожден, то есть является классическим идеальным газом, чем выше его температура, чем больше масса его частиц, чем меньше плотность этих частиц.

## Графический анализ функции распределения Ферми – Дирака

Получим важные сведения о квантовом газе из фермионов, проведя графический анализ функции (101). Из курса термодинамики известно (3-е Начало), что абсолютный нуль недостижим. Но при анализе функции  $r_{\phi-D}$  будем предполагать, что у газа фермионов равновесная температура может быть равна 0 К (к тому же, как будет показано далее, в некоторых вопросах курса даже комнатные температуры можно считать близкими к абсолютному нулю).

Итак, рассмотрим несколько случаев, общим для которых является предположение, что  $\Theta = 0$ .

**Случай 1.** Пусть  $\Theta = 0$ , а  $m > 0$ , но  $m < E$ . Тогда  $(E - m) > 0$  и

$$\frac{E - m}{\Theta} \rightarrow \infty. \quad \exp \infty = \infty. \quad r_{\phi-D} = \frac{1}{\infty + 1} = 0$$

Полученный результат нужно истолковать так: в рассматриваемом случае 1 все энергетические состояния свободны, так как вероятность их заполнения равна нулю.

**Случай 2.** Пусть  $\Theta = 0$ , но  $E < m$  (по-прежнему  $m > 0$ , так как под  $E$  понимается лишь кинетическая энергия квантового фермионного идеального газа). В этом случае

$$(E - m) < 0, \quad \frac{E - m}{\Theta} \rightarrow -\infty, \quad \exp(-\infty) = 0, \quad r_{\Phi-D} = 1.$$

Это означает, что все состояния при выполнении условий случая 2 полностью заполнены с вероятностью, равной единице.

Изобразим полученные результаты графически (Рис.7).

Из анализа следует возможность установить физический смысл величины  $m$ , которую в термодинамике мы назвали химическим потенциалом. Теперь же эта величина (см. график) определяет **максимальную** кинетическую энергию частиц квантового идеального газа – фермионного газа, которой они обладают при абсолютном нуле температуры. В статистике Ферми - Дирака эту энергию называют энергией Ферми.

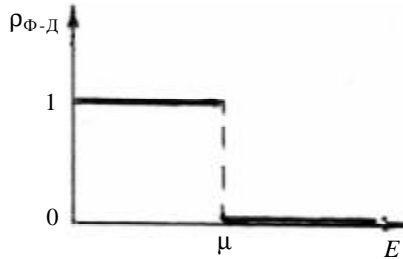


Рис. 7.

Далее проведем анализ функции распределения Ферми – Дирака при температурах выше абсолютного нуля, но близких к нему (как уже упоминалось выше, температурой, близкой к температуре абсолютного нуля могут быть температуры в несколько десятков, и даже сотен градусов Кельвина).

**Случай1.** Пусть

$$\Theta \geq 0, \quad E \gg m, \quad (E - m) > 0, \quad \exp \frac{E - m}{\Theta} \rightarrow \infty. \quad r_{\Phi-D} \approx 0.$$

Это означает, что состояния вдали от энергии Ферми по-прежнему свободны.

**Случай 2.** Снова рассматриваем состояния вблизи абсолютного нуля температуры:  $\Theta \geq 0$ , но энергия этих состояний меньше энергии

Ферми  $E < m$ . Тогда  $(E - m) < 0$ ,  $\exp \frac{E - m}{\Theta} \approx 0$ ,  $r_{\Phi-D} \approx 1$ . Последний результат тем точнее, чем меньше энергия фермионов по сравнению с энергией Ферми.

*Случай3.* Пусть

$$\Theta \geq 0, \quad E = m, \quad (E - m) = 0, \quad \exp \frac{E - m}{\Theta} = 1, \quad r_{\Phi-D} = \frac{1}{2}.$$

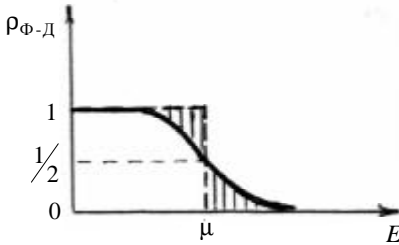


Рис. 8.

Изобразим полученные результаты графически (Рис.8). Получаем важный результат: при температуре выше абсолютного нуля Кельвина происходит “размытие” энергетических состояний, расположенных вблизи энергии Ферми. Часть состояний (фермионов) ниже уровня Ферми освобождается и частицы переходят в состояния чуть выше энергии Ферми. Ниже мы установим

долно возбуждаемых фермионов и на этой основе сможем объяснить ряд физических явлений, с которыми классическая физики не смогла справиться.

## Расчет энергии Ферми

Выше мы установили важный физический смысл энергии Ферми: это максимальная кинетическая энергия фермионов при абсолютном нуле температуры. Кроме того, при повышении температуры происходит освобождение энергетических состояний, расположенных лишь вблизи этого уровня, и переход возбужденных фермионов в состояния, энергия которых выше энергии Ферми. Из сказанного видно, какую важную роль играет энергия Ферми в статистике Ферми – Дирака. Естественно следует постановка задачи определения этой энергии. В самом начале курса мы рассчитали фазовый объем, в котором может находиться частица, обладая определенной энергией:

$$\frac{4}{3} p V p^3.$$

Если от импульса перейти к энергии частицы идеального газа (такая частица обладает только кинетической энергией) и заменить букву  $E$  на  $m$ , то мы получим фазовый объем в пределах изменения энергии от нуля до энергии Ферми:

$$\frac{4}{3} p V (2 m m)^{\frac{3}{2}}.$$

Разделим данный фазовый объем на элементарный фазовый объем, который, на основании соотношений неопределённостей Гейзенберга, равен:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3.$$

Получаем:

$$\frac{\frac{4}{3} p V (2 m m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}.$$

Это выражение определяет число фазовых ячеек (число квантовых состояний), в каждой из которых по принципу Паули могут находиться два фермиона. Таким образом всех фермионов, которые занимают энергетические состояния вплоть до энергии Ферми, будет:

$$N = 2 \frac{\frac{4}{3} p V (2 m m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}. \quad (104)$$

Разрешим выражение (104) относительно энергии Ферми:

$$m = \frac{1}{2m} \left( \frac{3}{8} h^3 n_0 \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (105)$$

где  $n_0 = \frac{N}{V}$  - число фермионов в единице объема (плотность фермионов). В формуле (105) отсутствует зависимость энергии Ферми от температуры потому, что мы делали вывод, предполагая, что  $T=0$  К. С другой стороны, газ фермионов тем более вырожден, чем больше энергия Ферми. А это возможно при большой плотности фермионного газа и при малой массе этих частиц.

В качестве фермионов рассмотрим электронный газ в металле. Для электронов

$$n_0 \approx 10^{29} \text{ электр/м}^3; \quad m = 9.1 \cdot 10^{31} \text{ кг}; \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Из формулы (105) при этих данных следует, что энергия Ферми для электронного газа в металлах равна:  $m \approx 5 \text{ эВ}$ . Сопоставляя этой энер-

гии величину  $\kappa T$ , можно рассчитать ту температуру, при которой весь электронный газ возбуждается в состояния выше энергии Ферми. Эта температура оказывается порядка 50 000 К, что означает, что при обычных температурах электронный газ является вырожденным, комнатная температура существенно мала по сравнению с 50 000 К. Именно это мы использовали при графическом анализе функции распределения для фермионов, считая комнатную температуру почти равной нулю.

Подсчитаем, какая часть электронного газа в металлах при обычных температурах возбуждается в состояния выше уровня Ферми, и, следовательно, может принимать участие в физических процессах.

### Энергоемкость электронного газа

Решение поставленной выше задачи (определить число электронов, которые при обычных температурах занимают состояния выше уровня Ферми) позволит разрешить одну из трудностей классической физики: почему электронный газ в металлах не вносит вклада в энергоемкость при комнатных температурах. И одновременно мы сможем объяснить линейный участок зависимости энергоемкости в металлах вблизи абсолютного нуля температуры.

Вводя фазовый объем (см. начало курса), мы установили, что элементарный фазовый объем системы пропорционален интервалу изменения энергии частиц системы. А в предыдущем вопросе было установлено, что эти же величины пропорциональны числу частиц, занимающих соответствующие состояния. Тогда можно составить следующее соотношение пропорциональных величин:

$$\Delta N \sim \Delta \Gamma \sim \Delta E.$$

С другой стороны, на тех же основаниях можно составить пропорциональность интегральных величин:

$$N \sim \Gamma \sim E.$$

Составим отношение этих пропорциональных соотношений:

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{\Delta E}{E}.$$

Будем понимать под  $\Delta N$  число фермионов, которые возбуждаются в состояния, расположенные выше уровня Ферми,  $N$  – полное число фермионов, заполняющих состояния ниже уровня Ферми;  $E$  – их максимальная энергия, совпадающая с энергией Ферми;  $\Delta E$  – интервал изме-

нения энергии, равной энергии непрерывного движения  $kT$ , благодаря которой происходит возбуждение электронов из состояний ниже уровня Ферми в состояния выше уровня Ферми. Итак:

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{kT}{m}, \quad (106)$$

откуда

$$\Delta N \approx \frac{kT}{m} \cdot N. \quad (107)$$

Используя формулу (106), подсчитаем, какую часть общего числа электронов в металле составляют те электроны, которые возбуждены выше уровня Ферми и которые способны участвовать в физических процессах:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{kT}{m} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} 300\text{К}}{5\text{эВ} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{эВ}}} \approx 5 \cdot 10^{-3}. \quad (108)$$

Таким образом, только малая, тысячная доля электронов в металле может вносить вклад в энергоёмкость тела. По сравнению с вкладом кристаллической решетки доля вклада электронов при комнатных температурах ничтожно мала ( $\sim 10^{-3}$ ) и практически не влияет на рассматриваемую характеристику металлов.

Однако при понижении температуры решеточная энергоёмкость убывает по закону Дебая ( $\sim T^3$ ) и при некоторой температуре становится сравнимой с вкладом электронного газа. А при дальнейшем понижении температуры энергоёмкость уже определяется только электронным газом. Покажем это аналитически.

Так как концентрация электронного газа, участвующего в физических процессах, ничтожно мала (по сравнению с концентрацией структурных частиц), то электронный газ в металле можно рассматривать как классический газ и применить к нему классическую теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Таким образом, электронный газ в металле обладает энергией:

$$E_{эл} \cong \Delta N \cdot \frac{3}{2} kT \approx \frac{NkT}{m} kT \sim T^2, \quad (109)$$

Тогда, по определению,



$$C_{эл} = \frac{\partial E_{эл}}{\partial T} \sim T, \quad (110)$$

что и подтверждает эксперимент.

Так квантовая статистика объяснила парадокс с энергоемкостью металлов.

## Парамагнетизм щелочных металлов

Применим выводы о свойствах фермионного газа к объяснению парамагнетизма щелочных металлов.

Все вещества относительно их магнитных свойств делятся на три класса: 1. Диамагнетики; 2. Парамагнетики; 3. Ферромагнетики. В данном вопросе остановимся лишь на парамагнитных свойствах вещества. Эти свойства обусловлены отличными от нуля магнитными моментами атомов, которые складываются из орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов электронных оболочек (магнитные моменты атомных ядер в данном вопросе роли не играют). Если атомы содержат четное число электронов, то их спиновые магнитные моменты скомпенсированы (см. курс “Квантовая механика”). Если же в электронной оболочке находится нечетное число электронов, то результирующий спиновый магнитный момент не равен нулю. Так обстоит дело в атомах щелочных элементов. При этом, когда атомы находятся в основном состоянии, то их орбитальные моменты равны нулю. Действительно, в этом состоянии орбитальное квантовое число у внешних электронов  $l=0$ , поэтому и магнитное квантовое число  $m=0$ . При включении внешнего магнитного поля спиновые магнитные моменты ориентируются по полю, но тепловое движение нарушает их полную ориентацию. Теорию парамагнетизма (и классическую, и квантовую) построил голландский физик Пауль Ланжевен. Согласно выводам этой теории парамагнитные свойства вещества должны зависеть от температуры образца. Однако эксперимент показывает, что парамагнетизм щелочных металлов не зависит от температуры. Объяснение этому факту дала лишь квантовая статистика, статистика Ферми – Дирака.

Валентные электроны щелочных металлов слабо связаны с атомным остовом (из-за экранировки поля ядра внутренними электронными оболочками), поэтому эти валентные электроны образуют “свободный” электронный газ. И именно его свойства должны описываться квантовой статистикой Ферми – Дирака. Теорию этого явления пост-

роил швейцарский физик – теоретик Паули, поэтому парамагнетизм щелочных металлов часто называют парамагнетизмом Паули. Рассмотрим теорию Паули.

Спиновый магнитный момент электрона во внешнем поле может иметь лишь две ориентации: по полю и против поля. Вероятность таких ориентаций определяется статистикой Больцмана, ее экспоненциальным множителем

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

где  $\Delta E$  - энергия спинового магнитного момента во внешнем поле, которая равна

$$\Delta E = -m_B m_0 H,$$

$m_B$  - магнетон Бора:

$$\mu_B = \frac{eh}{2m};$$

$H$  - напряженность внешнего магнитного поля,  $m_0 H = B_0$  - индукция внешнего магнитного поля. Таким образом, вероятность ориентации по полю пропорциональна

$$W_{\uparrow\uparrow} \sim \exp\frac{m_B B_0}{kT}, \text{ а против поля } W_{\uparrow\downarrow} \sim \exp\left(-\frac{m_B B_0}{kT}\right).$$

Подсчитаем полную вероятность какой-либо ориентации спинового магнитного момента, используя теорему сложения вероятностей:

$$W = C \exp\frac{m_B H}{kT} + C \exp\left(-\frac{m_B H}{kT}\right)$$

Соответственно, долю частиц соответствующих ориентаций можно записать так:

$$\Delta N_{\uparrow\uparrow} = \Delta N \frac{W_{\uparrow\uparrow}}{W} \quad \text{и} \quad \Delta N_{\uparrow\downarrow} = \Delta N \frac{W_{\uparrow\downarrow}}{W},$$

где  $\Delta N \cong N \frac{kT}{m}$  - число электронов, способных участвовать в физических процессах (см. выше “Энергоемкость электронного газа”, формула (107)).

Умножая соответствующие доли на магнетон Бора и составляя разность полученных выражений, мы получим результирующий магнитный момент, обусловленный спиновыми магнитными моментами не спаренных электронов электронной оболочки щелочных металлов:

$$M = m_B (\Delta N_{\uparrow\uparrow} - \Delta N_{\uparrow\downarrow}) = m_B \Delta N \frac{\exp \frac{m_B B_0}{kT} - \exp \frac{-m_B B_0}{kT}}{\exp \frac{m_B B_0}{kT} + \exp \frac{-m_B B_0}{kT}} \quad (111)$$

Упростим это выражение при условии  $\frac{m_B B_0}{kT} \ll 1$ , что возможно или при низких температурах, или при слабых внешних полях (главное, чтобы выполнялось это условие). Разлагая в формуле (111) экспоненты в ряд Тейлора и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получаем:

$$M = \frac{m_B^2 N B_0}{m}, \quad (112)$$

где использовано соотношение (107).

На базе квантовой статистики Ферми - Дирака мы объяснили экспериментально наблюдаемый факт не зависимости магнитного момента щелочных металлов от температуры, так называемый парамагнетизм Паули.

## Элементы статистической кинетики

### Уравнение Больцмана и его решение

Изложенный выше материал относился к статистическим системам, находящимся в статистическом равновесии. Основой этого изложения была теорема Лиувилля, утверждавшая, что в статистическом равновесии функция статистического распределения  $r = Const$ . К системам, не находящимся в равновесии, ни теореме Лиувилля, ни построенные выше статистики применять нельзя.

Однако, если неравновесная система находится вблизи равновесного состояния и время ее релаксации во много раз меньше времени наблюдения, то все предыдущие результаты с определенной точностью

применимы к такой системе. Например, функцию статистического распределения лишь в нулевом приближении можно считать постоянной величиной. В общем случае функция статистического распределения для неравновесной системы будет функцией как координат и импульсов частиц системы, их скоростей, так и времени.

Итак, будем считать, что статистическая система находится вблизи своего равновесного состояния. Тогда можно составить следующее равенство:

$$r(r, v, t) = r_0 + \frac{\partial r}{\partial r} dr + \frac{\partial r}{\partial v} dv + \frac{\partial r}{\partial t} dt + \dots \approx r_0, \quad (113)$$

где  $r_0$  - значение функции распределения в состоянии равновесия.

Равенство (113) составлено на основании теоремы Лиувилля. Из (113) получаем:

$$\frac{\partial r}{\partial t} dt + \frac{\partial r}{\partial r} dr + \frac{\partial r}{\partial v} dv = 0. \quad (114)$$

Проводя разложение в ряд Тейлора, мы учли лишь зависимость функции распределения от координат и скоростей частиц и времени, но не учли при этом механизм, благодаря которому восстанавливается равновесное состояние. Предположим, что это осуществляется благодаря столкновению частиц системы между собой. Поэтому будет естественно внести в левую сторону равенства (114) еще один член, который естественно назвать членом столкновений. Его вид зависит от условия задачи, от механизма установления равновесия. Выберем для его представления самый простой вид:

$$\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)_{cm} = \frac{r - r_0}{t}, \quad (115)$$

где  $t$  - время релаксации, время установления равновесного состояния.

Уравнение (114) принимает вид:

$$\left( \frac{\partial r}{\partial t} \right) + \frac{\partial r}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{r - r_0}{t}. \quad (116)$$

Это кинетическое уравнение носит имя Больцмана.

## Классическая теория электропроводности и энергoпроводности (на основе уравнения Больцмана)

Применим полученное уравнение Больцмана (116) для построения классической теории электропроводности. Будем рассматривать цепь постоянного тока с постоянным сечением проводников и небольшой разностью потенциалов на участках цепи. Это позволит нам считать, что первый и второй члены в (116) равны нулю: первый член равен нулю из-за стационарности задачи, второй – из-за независимости концентрации носителей заряда в цепи постоянного сечения. Уравнение (116) принимает вид:

$$\frac{\partial r}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{r - r_0}{t}. \quad (117)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial v}{\partial t} = a = \frac{F}{m} = \frac{eE}{m},$$

и то, что система находится вблизи состояния равновесия, то есть справедлива замена

$$\frac{\partial r}{\partial v} \approx \frac{\partial r_0}{\partial v},$$

разрешим равенство (117) относительно неравновесной функции статистического распределения:

$$r = r_0 - \frac{\partial r_0}{\partial v} t \cdot \frac{eE}{m}. \quad (118)$$

Зная функцию распределения (118), рассчитаем по общему правилу среднее значение скорости движения заряженных частиц в электрической цепи, что позволит нам определить плотность тока проводимости по формуле

$$j = en\bar{v},$$

что является иной записью закона Ома.

Итак,

$$\bar{v} = \int v r dv = \int v r_0 dv - \int v \frac{\partial r_0}{\partial v} t \cdot \frac{eE}{m} dv. \quad (119)$$

Первое слагаемое определяет среднюю скорость направленного движения в состоянии равновесия системы, то есть при отсутствии тока в цепи. Очевидно, что эта скорость равна нулю.

Согласно поставленной задаче, будем рассматривать носители заряда в проводнике как классический газ и применим к его описанию распределение Максвелла:

$$r_0 = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2\Theta}\right) \quad (120)$$

Нам необходимо составить производную  $\partial r_0 / \partial v$ :

$$\frac{\partial r_0}{\partial v} = -\frac{m}{2kT} \cdot 2v \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2\Theta}\right) = -\frac{mv}{kT} r_0.$$

Подставим эту производную в формулу (119):

$$\bar{v} = -\frac{eEt}{m} \int v(-1) \frac{mv}{kT} r_0 dv = \frac{eEt}{mkT} \int 2 \frac{mv^2}{2} r_0 dv.$$

Интеграл дает удвоенное среднее значение кинетической энергии в равновесном состоянии. Воспользуемся классической теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы. В нашей задаче заряды движутся вдоль проводника, то есть обладают одной степенью свободы, интеграл даст нам  $2 \frac{\kappa T}{2} = \kappa T$ . Следовательно,

$$\bar{v} = \frac{eEt}{mkT} \cdot kT = \frac{eEt}{m}.$$

Подставим это значение средней скорости направленного движения зарядов в электрическом поле в выражение для плотности тока:

$$j = en\bar{v} = \frac{e^2 n t}{m} E \quad (120)$$

Если сравнить эту формулу (120) с формулой закона Ома в дифференциальной форме  $j = sE$ , где  $s$  – удельная проводимость, то мы можем составить выражение для удельной проводимости (на уровне микроскопических представлений):

$$s = \frac{e^2 n t}{m}. \quad (121)$$

Формулу (121) можно обобщить и на случай прохождения тока через полупроводник:

$$S = \frac{e^2 n_n t_n}{m_n^{\text{эф}}} + \frac{e^2 n_p t_p}{m_p^{\text{эф}}}, \quad (122)$$

где нижние индексы относятся либо к электронам  $n$ , либо к дыркам  $p$ , верхний индекс у массы указывает, что имеется ввиду эффективная масса носителя заряда.

Если расстояние между узлами кристаллической решетки обозначить через  $l$ , среднюю скорость теплового движения через  $\bar{V}$ , то время пробега между двумя столкновениями носителя заряда можно выразить так:

$$t = \frac{l}{\bar{V}}.$$

Формула для удельной проводимости переписется:

$$S = \frac{e^2 n l}{m \bar{V}}. \quad (123)$$

В пределах комнатных температур (при которых, в основном, справедлива классическая статистика) постоянная кристаллической решетки практически не изменяется при изменении температуры. От температуры может зависеть только средняя скорость теплового движения

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}},$$

а тогда и удельная проводимость

$$S \sim T^{-\frac{1}{2}}.$$

Эксперимент же дает совершенно другую зависимость

$$S \sim T^{-1}$$

Эту трудность классической электронной теории разрешила квантовая электронная теория (зонная теория).

В квантовой теории электропроводности получают точно такое же выражение (123). Однако под длиной свободного пробега  $l$  и средней скоростью  $\bar{V}$  понимают функции энергии Ферми, так как у электронов, участвующих в физических процессах, энергия чуть больше энергии Ферми. Величина  $\bar{V}$  практически не зависит от температуры (в широком диапазоне температур эта скорость определяется энергией Ферми), а длина свободного пробега изменяется обратно пропорцио-

нально температуре

$$I \sim \frac{1}{T},$$

а потому и

$$S \sim \frac{1}{T}.$$

По квантовым представлениям длина свободного пробега определяется не постоянной кристаллической решетки, а эффективностью рассеяния электронов дефектами кристаллической решетки (фононами, примесными атомами, диполонами и др. дефектами решетки). По квантовым представлениям идеальная кристаллическая решетка не рассеивает электронные волны вероятности, в этом происходит проявление корпускулярно-волнового дуализма в свойствах электронов. Число же фононов растет пропорционально температуре, следовательно длина свободного пробега обратно пропорциональна температуре. При низких температурах основной вклад в рассеяние электронных волн вероятности вносят примесные дефекты кристаллической решетки.

Классическая теория энергопроводности строится по тому же образцу, что и приведенное выше построение классической теории электропроводности. Если в процессе электропроводности происходит перенос электрического заряда при наличии градиента потенциала (при наличии напряженности внешнего поля), то энергоперенос возникает при наличии градиента температуры. Поэтому во всех предыдущих выкладках при построении теории энергопереноса следует произвести замену характеристик электрического заряда (величину заряда и среднюю скорость направленного движения) на соответственно кинетическую энергию и среднюю скорость ее переноса..

### Принцип детального равновесия

В 1917 году Эйнштейн построил теорию взаимосвязи спонтанных и вынужденных переходов в возбужденных атомных системах. Дадим краткое изложение рассуждений Эйнштейна.

Пусть имеется система частиц, находящихся в двух возможных состояниях  $i$  и  $k$ . Определим вероятности переходов между этими состояниями  $w_{ik}$  (переход из  $i$  в  $k$ ,  $w_{ki}$  - вероятность обратного перехо-



да). Соответственно величина  $\sum N_i w_{ik}$  определяет число частиц, перешедших из состояния  $i$  в состояние  $k$ , а величина  $\sum N_k w_{ki}$  - обратный переход,  $N_i$  и  $N_k$  - числа частиц в рассматриваемых состояниях. Составим кинетическое уравнение, определяющее скорость изменения числа частиц, заполняющих  $i$  - состояние:

$$-\frac{dN_i}{dt} = \sum (N_i w_{ik} - N_k w_{ki}). \quad (124)$$

В силу обратимости законов механики относительно изменения знака времени и правомочности замены индексов  $i \leftrightarrow k$ , имеем:

$$w_{ik} = w_{ki}. \quad (125)$$

Формула (125) выражает закон микроскопической обратимости или принцип детального равновесия. Кинетическое уравнение (124) можно переписать так:

$$-\frac{dN_i}{dt} = \sum w_{ik} (N_i - N_k). \quad (126)$$

Применим соотношение (126) к двухуровневой системе (частицы не подвержены внешнему воздействию):

$$\begin{aligned} -\frac{dN_1}{dt} &= w_{12}(N_1 - N_2); \\ -\frac{dN_2}{dt} &= w_{21}(N_2 - N_1). \end{aligned}$$

Из этих двух уравнений тотчас же следует, что в состоянии статистического равновесия всегда  $N_1 = N_2$ .

Усложним задачу. Пусть теперь двухуровневая система находится во внешнем электромагнитном поле, с которым она может взаимодействовать (поглощать или излучать энергию). Вероятность поглощения излучения частоты  $\nu$  при температуре  $T$  равна:

$$w_{12} = B_{12} r(\nu, T),$$

где  $B_{12}$  - коэффициент пропорциональности,

$r(\nu, T)$  - плотность излучения на единичный интервал частоты.

Убыль атомов из 1-го состояния равна:

$$-\frac{dN_1}{dt} = B_{12} r(\mathbf{n}, T) N_1.$$

Из второго состояния атомы могут перейти в первое состояние либо спонтанно, либо вынуждено. Пусть  $A_{21}$  - вероятность спонтанного перехода. На основе принципа детального равновесия в системе атомов должно существовать и вынужденное излучение

$$w_{21} = B_{21} r(\mathbf{n}, T),$$

причем

$$B_{12} = B_{21}.$$

Тогда для изменения числа атомов во 2-м состоянии можно составить следующее равенство:

$$-\frac{dN_2}{dt} = A_{21} N_2 + B_{21} r(\mathbf{n}, T) N_2.$$

В состоянии статистического равновесия

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt},$$

или

$$A_{21} N_2 + B_{21} r(\mathbf{n}, T) N_2 = B_{12} r(\mathbf{n}, T) N_1,$$

откуда:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} r(\mathbf{n}, T)}{A_{21} + B_{21} r(\mathbf{n}, T)}.$$

С другой стороны, используя распределение Больцмана, получим:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

Из сравнения последних двух равенств следует формула, которую ранее мы называли формулой Планка:

$$r(\mathbf{n}, T) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)} = \frac{A_{21}}{B_{12}} \cdot \frac{1}{\exp\frac{h\nu}{kT}}.$$

Рассуждения Эйнштейна, по сути дела, предсказали возможность существования вынужденных переходов, что впоследствии и было по-

ложено в основу действия квантовых генераторов. Коэффициенты  $A$  и  $B$  называются коэффициентами Эйнштейна.

## Н – теорема Больцмана

В 1872 году Больцман доказал теорему о существовании функции, названной им Н-функцией, которая, определяя равновесное состояние системы, может либо оставаться неизменной, либо возрастать. Впоследствии было установлено, что эта функция Н есть ни что иное, как энтропия.

Применим более простое доказательство Н-теоремы Больцмана. Мы докажем, что энтропия системы, находящейся в равновесии, не может убывать.

Для доказательства воспользуемся аналогом энтропии, который мы получили ранее:

$$S = \ln W,$$

где  $W$  – число способов перестановки структурных частиц системы, осуществляющих одно и тоже равновесное состояние системы.

Воспользуемся формулой комбинаторики:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!...},$$

причем

$$N = \sum N_i = Const,$$

а  $N_i$  - числа частиц системы в  $i$  состояниях. Составим  $\ln W$ , воспользуемся приближенной формулой Стирлинга, а составляя производную по времени от аналога энтропии, учтем, что  $\dot{N} = 0$ ,  $\dot{N}_i = 0$ :

$$\frac{dS}{dt} = - \sum N_i \dot{N}_i \ln N_i. \quad (*)$$

На основании закона детального равновесия имеем:

$$\begin{aligned} -\dot{N}_i &= \sum w_{ik}(N_i - N_k); \\ -\dot{N}_k &= \sum w_{ki}(N_k - N_i). \end{aligned}$$

Для каждой пары членов в сумме (\*) составляем подобные выражения, складываем их попарно, получаем:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{2} \sum w_{ik} (N_i - N_k) (\ln N_i - \ln N_k).$$

Обе скобки под знаком суммы всегда одного знака, поэтому производная от аналога энтропии по времени либо равна нулю (при  $N_i = N_k$ ), либо больше нуля:

$$\frac{ds}{dt} \geq 0. \quad (127)$$

Формула (127) утверждает закон возрастания энтропии (аналога энтропии) в замкнутой системе, причем энтропия не изменяется, если система адиабатически замкнута. Толкование закона возрастания энтропии было дано в связи с гипотезой о “тепловой смерти Вселенной”(см. соответствующие места как в курсе “Термодинамика”, так и в курсе “Статистическая физика”).

### Вместо заключения

Развитие термодинамики и статистической физики, несмотря на огромные достижения, частично раскрытые в нашем курсе, еще не завершено. В середине XX века оформилась как самостоятельная наука термодинамика неравновесных процессов. Потребность в ней следовало из логики развития науки. Ведь и термодинамика и статистическая физика рассматривали лишь равновесные состояния систем. В действительности, практически все физические системы с большим преувеличением можно считать находящимися в статистическом равновесии.

Имеет смысл посмотреть на развитие познания в период XIX века. В середине этого века возникли две великие теории процесса познания, рассматривавшие один и тот же мир, но приводившие к прямо противоположным результатам. Эволюционная теория Дарвина утвердила идею возникновения высокоорганизованных организмов путем эволюции и усложнения низших. Термодинамика, наоборот, утверждала, что в замкнутой системе все процессы идут в сторону возрастания энтропии и разрушения порядка.

Такое внутреннее противоречие в теории познания было разрешено только к середине XX века: была создана термодинамика неравновесных процессов. Последняя рассматривала системы как открытые, способные обмениваться с окружением как веществом, так и энергией. И хотя неравновесная термодинамика рассматривала состояния вблизи

---

равновесных состояний, но в ней было показана возможность самоорганизации материи. Эта теория включила в свои параметры и время, действительно став не термостатикой, а термодинамикой. Однако и сегодня, в начале XXI века мы не можем сказать, что этот раздел физики закончил свое развитие. Осталось еще много нерешенных задач...