

### 22.3\*. Уравнение состояния

Располагая формулой (22.5) для функции  $\Upsilon(V, T, \mu)$ , несложно найти термическое уравнение состояния квантовых идеальных газов. Используя соотношение (13.14), получаем:

$$P = \frac{2}{3} a \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (22.6)$$

Сравнение формул (22.6) и (22.2) приводит к искомому результату:

$$PV = \frac{2}{3} U. \quad (22.7)$$

Полученное уравнение состояния по виду совпадает с аналогичным уравнением для классического идеального газа (19.7). Однако имеется и существенное различие: простой зависимости энергии от температуры для квантовых газов нет.

С помощью соотношения (13.18) через большой термодинамический потенциал можно найти также энтропию. Тем самым открывается путь для вычисления всех других термодинамических функций. Примеры использования найденных выражений в практических целях будут даны в следующих параграфах.

## § 23. ПОВЕДЕНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ ГАЗОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К АБСОЛЮТНОМУ НУЛЮ

### 23.1. Идеальный Бозе-газ при низких температурах

Рассмотрим поведение квантовых идеальных газов при сильном вырождении, которое всегда имеет место при достаточно низких температурах. Удобно исследовать оба газа отдельно.

Для изучения идеального Бозе-газа воспользуемся зависимостью  $\mu$  от  $T$ ,  $V$  и  $N$ , неявно заданной формулой:

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{V \varepsilon^{-} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}. \quad (23.1)$$

Очевидно,  $\mu \leq 0$ , иначе подынтегральная функция имела бы полюс при  $\varepsilon = \mu$  и интеграл расходился бы.

Будем уменьшать температуру, оставляя постоянными  $V$  и  $N$ . Знаменатель дроби в показателе экспоненты уменьшается. Поскольку интеграл в целом сохраняет свое значение, числитель дроби в показателе экспоненты должен тоже уменьшаться. Это означает рост химического потенциала при охлаждении газа. (Далее, в задаче 6.3 показано, что  $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$ . Отсюда следует монотонное возрастание этой величины по мере убыли температуры.) При некотором значении температуры  $T = T_0$  химический потенциал достигает максимального возможного для него значения  $\mu = 0$ .

Оценим значение  $T_0$ . При  $T = T_0$

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{V \bar{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}.$$

Подставляя  $x = \frac{\varepsilon}{kT_0}$ , получаем:

$$N = aV (kT_0)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{V \bar{x} dx}{e^x - 1}. \quad (23.2)$$

Как известно, интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{V \bar{x} dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Если подставить числовые значения интеграла и постоянной  $a$  из (22.3) в выражение (23.2), то получится:

$$T_0 = \frac{2\hbar^2}{km} \left( \frac{3}{\xi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Заметим, что для Бозе-газов, состоящих из атомов и молекул, температура вырождения значительно ниже температуры конденсации.

При  $T < T_0$  химический потенциал остается равным нулю, так как дальше возрастать он не может. Следовательно, исходная формула (23.1) в этом интервале температур оказывается неверной. Она будет давать при вычислении некоторое число молекул  $N' < N$ . Чтобы разобраться, в чем тут дело, запишем формулу (23.1) в виде суммы по состояниям частиц:

$$N' = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} \bar{n}_{\alpha} \xi(\varepsilon_{\alpha}). \quad (23.3)$$

Согласно выражению (4.12) для числа состояний одной частицы  $\xi(0) = 0$ . Таким образом, вклад состояния с  $\varepsilon_{\alpha} = 0$  в сумму (23.3) равен нулю. Между тем  $\bar{n}_{\alpha}$  при  $\varepsilon_{\alpha} = 0$  не равно нулю. Поэтому формулы (23.1) и (23.3) фактически дают не полное число частиц, а число частиц с энергией  $\varepsilon > 0$ . Оно и обозначено через  $N'$ .

До тех пор, пока все  $\bar{n}_{\alpha}$  малы,  $N' \approx N$ . Это имеет место при отсутствии вырождения или при слабом вырождении. В этом случае для вычисления числа частиц можно применять соотношение (23.1). Однако при  $T \leq T_0$  это уже не будет верно. В этом интервале температур

$$N' = aV \int_0^{\infty} \frac{V \bar{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{\pi^2}{6} aV (kT)^{3/2}.$$

Отсюда видно, что при  $T \rightarrow 0$  все частицы скапливаются в состоянии с  $\varepsilon = 0$ , так как  $N' \rightarrow 0$ .

Выводы, сделанные при анализе формулы (23.1) для газа, состоящего из бозонов, подтверждаются при непосредственном изучении распределения Бозе (21.6). При  $T \leq T_0$  распределение имеет вид

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha}{kT}} - 1}.$$

При  $T \rightarrow 0$   $\bar{n}_\alpha \rightarrow 0$ , если  $\epsilon_\alpha \neq 0$ . Однако для состояния с энергией  $\epsilon_\alpha = 0$   $\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_\alpha \neq 0$ .

В более строгом рассуждении следует учитывать существование наименьшего энергетического состояния. Согласно квантовой механике наименьшее допустимое значение энергии частицы не равно нулю. Эта так называемая «нулевая энергия» не может быть отнята у частицы. Она не включается в хаотический обмен энергиями между отдельными молекулами. Ее следует исключить из рассмотрения, положив начало отсчета энергии на высоте наименьшего энергетического состояния. При таком выборе энергетической шкалы справедлива формула (21.6) распределения Бозе. (Сказанное относится и к распределению Ферми (21.5). При использовании этих соотношений полагаем  $\epsilon \geq 0$ .)

Частицы скапливаются при абсолютном нуле температуры в основном, наименьшем по энергии состоянии. Это явление называется конденсацией Бозе — Эйнштейна. Оно играет важную роль при объяснении сверхпроводимости металлов и сверхтекучести гелия при низких температурах. Переход частиц из основного состояния в первое возбужденное требует затраты конечного количества энергии. Если среднее значение тепловой энергии частиц меньше этого энергетического интервала, то частицы не могут перейти из основного состояния в другие и выбывают из общей картины теплового движения. Сконденсированные частицы практически не дают вклада в давление газа.

### 23.2\*. Уравнение состояния для вырожденного бозонного газа

Рассмотрим, как отражаются характерные особенности поведения Бозе-частиц на термодинамических свойствах Бозе-газа. Найдем уравнение состояния при низких температурах. Энергия газа, состоящего из бозонов, при  $T \leq T_0$  равна

$$U = aV \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} \quad (23.3)$$

(см. (22.2), где нужно взять знак «—»). После подстановки  $x = \frac{\epsilon}{kT}$  выражение (23.3) приводится к виду

$$U = AVT^{5/2},$$

где

$$A = ak^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}.$$

Используя общую формулу (22.7), получаем термическое уравнение состояния

$$P = \frac{2}{3} AT^{5/2}. \quad (23.4)$$

Оказывается, что давление Бозе-газа в условиях сильного вырождения при  $T < T_0$  не зависит от объема и определяется только температурой. В этом отношении бозонный газ подобен насыщенному пару.

С помощью формулы (13.18) найдем энтропию. Учитывая, что  $\Gamma = -PV$ , получаем:

$$S = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T} = \frac{5}{3} AVT^{3/2}.$$

Как и следовало ожидать,  $S = 0$  при  $T = 0$ .

### 23.3. Идеальный Ферми-газ при низких температурах

Рассмотрим газ, состоящий из фермионов. Согласно (22.1) имеем:

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{V \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (23.5)$$

При высоких температурах вырождения нет. Величина  $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ . Химический потенциал отрицателен. При понижении температуры интеграл будет сохранять свое значение, если химический потенциал будет возрастать. Однако в отличие от Бозе-газа здесь  $\mu$  может принимать и положительные значения. Максимального значения  $\mu_0$  химический потенциал достигнет при  $T = 0$ .

Найдем среднее число частиц в различных состояниях при  $T \rightarrow 0$ . Вблизи абсолютного нуля

$$\bar{n}_\alpha \approx \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha - \mu_0}{kT}} + 1}.$$

Если  $\epsilon_\alpha < \mu_0$ , то при  $T \rightarrow 0$   $\bar{n}_\alpha \rightarrow 1$ . Если же  $\epsilon_\alpha > \mu_0$ , то при  $T \rightarrow 0$   $\bar{n}_\alpha \rightarrow 0$ . Это означает, что при нулевой температуре все состояния с энергиями  $\epsilon_\alpha < \mu_0$  заняты, во всех же состояниях с  $\epsilon_\alpha > \mu_0$  частиц нет. Граничный уровень энергии  $\epsilon = \mu_0$  получил название уровня энергии Ферми. Оценим  $\epsilon_F$  для газа, состоящего из частиц со спином 1/2, например электронов.

Число квантовых состояний частиц, свободно движущихся в объеме  $V$  и имеющих энергию  $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ , согласно формуле (4.12) равно

$$\zeta(\varepsilon_F) = \int_0^{\varepsilon_F} d\zeta(\varepsilon) = \frac{2}{3} aV\varepsilon_F^{3/2}.$$

При  $T = 0$  все эти состояния заняты электронами. Общее число занятых состояний равно  $N$ . В каждом из них находится одна частица. Поэтому

$$N = \frac{2}{3} aV\varepsilon_F^{3/2}. \quad (23.6)$$

Подставляя значение постоянной  $a$  из (22.3) при  $\xi = 2$ , найдем уровень Ферми:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (23.7)$$

Электроны, заполняющие состояния ниже энергии Ферми, практически не участвуют в хаотическом тепловом движении (см. § 23.4). Однако они вносят существенный вклад в давление газа, так как энергия Ферми вовсе не мала и многие из них движутся с большими скоростями.

Для вычисления энергии Ферми-газа воспользуемся формулой (22.2) со знаком «+».

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}.$$

При низких температурах можно положить приближенно:  $\mu \approx \mu_0$  и

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_0}{kT}} + 1} \approx \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F. \end{cases}$$

Тогда

$$U = aV \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} aV\varepsilon_F^{5/2}. \quad (23.8)$$

Подставив значение энергии Ферми из (23.7), получаем:

$$U = B \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}; \quad B = \frac{\pi^{4/3} 3^{5/3}}{10} \frac{\hbar^2}{m}.$$

С помощью (22.7) определим давление:

$$P = \frac{2}{3} B \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (23.9)$$

Это и есть уравнение состояния Ферми-газа при низких температурах. Таким образом, в этой области давление Ферми-газа не зависит от температуры.

Легко оценить температурный интервал, в котором применимы найденные соотношения для Ферми-газа. Условием применимости является неравенство  $T \ll T_B$ , где  $T_B$  — такая температура, при которой

$$kT_B \sim \epsilon_F. \quad (23.10)$$

Смысл условия (23.10) состоит в том, что большая часть электронов вовлекается в тепловое движение, если средняя энергия теплового движения порядка энергии Ферми. Если  $T > T_B$ , то газ не вырожден.

#### 23.4. Электронный газ в металле

В качестве примера идеального газа, состоящего из фермионов, рассмотрим электронный газ в металлах. Предположим, что при образовании кристаллов все атомы однократно ионизируются. Тогда число свободных электронов равно числу атомов. В объеме  $1 \text{ см}^3$  их примерно  $10^{22} - 10^{23}$ . Следовательно, плотность электронного газа (число частиц на  $1 \text{ см}^3$ ) гораздо больше, чем для обычного газа, состоящего из атомов и находящегося при нормальных условиях. Квантовая теория твердых тел приводит к представлению об электронах в металле, как о невзаимодействующих частицах в потенциальной яме больших размеров. Это позволяет считать электронный газ идеальным. Известно, что гипотеза о наличии свободных и невзаимодействующих электронов в металле оправдывается на практике.

Электроны распределяются по объему куска металла равномерно. Энергетический спектр электронных состояний квазинепрерывен, и в каждом состоянии находится по два электрона с противоположными ориентациями спинов. При абсолютном нуле заполнено  $\frac{N}{2}$  состояний с энергиями вплоть до уровня энергии Ферми (имеются в виду состояния без учета спина).

Чтобы оценить среднюю энергию электронов, обратимся к формуле (23.8). Учитывая равенство (23.6), ее можно записать как

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F.$$

Средняя энергия электронов равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F.$$

Для вычисления энергии Ферми по формуле (23.7) необходимо знать плотность газа. Возьмем типичный одновалентный металл, например серебро. Плотность серебра равна  $\rho = 10 \text{ г/см}^3$ . Отсюда число электронов в  $1 \text{ см}^3$  (или равное ему число атомов серебра в  $1 \text{ см}^3$ ) равно

$$n = \rho \frac{N_A}{A},$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $A$  — атомный вес. Совершая расчет, получаем:  $\epsilon_F \approx 5 \text{ эВ}$ .

Если рассматривать электрон как классическую частицу, то можно оценить среднюю скорость электронов

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2\bar{\epsilon}}{m}} \sim 10^6 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Таким образом, даже при абсолютном нуле скорости электронов еще очень велики, что объясняет относительно высокое давление электронного газа. Обращаясь к уравнению (22.7), получаем:  $P \sim 2 \cdot 10^5 \text{ атм}$ . Температура вырождения находится по формуле (23.10). Она оказывается порядка  $5 \cdot 10^4 \text{ К}$ . Поэтому электронный газ в металлах всегда сильно вырожден.

Последнее обстоятельство объясняет феномен, который долгое время оставался непонятным: почему электронный газ не дает вклада в теплоемкость металлов? Допустим, что каждый атом имеет три колебательные степени свободы и что для изучения колебательного движения применима классическая механика. (Это справедливо для температур, далеких от абсолютного нуля.) Тогда по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы получим энергию колебаний решетки  $E_{\text{реш}} = 3NkT$  и теплоемкость решетки  $C_{\text{реш}} = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk$ . Теплоемкость электронного газа казалось бы

должна иметь тот же порядок величины. Действительно, для невырожденного одноатомного идеального газа  $C_v = \frac{3}{2}Nk$ . На самом деле эксперимент дает для большинства металлов  $C = 3Nk$ , что означает, что теплоемкость электронного газа равна нулю.

По квантовой теории так оно и есть. При комнатных температурах (т. е. при  $T \sim 300 \text{ К}$ ) большинство электронов занимают состояния с  $\epsilon < \epsilon_F$ . В тепловое движение вовлекаются только те электроны, энергия которых близка энергии Ферми. Интенсивность теплового движения слишком мала, чтобы поднять электрон из каких-либо состояний с энергией  $\epsilon < (\epsilon_F - kT)$  на свободные уровни, лежащие выше энергии Ферми, а переходы на близлежащие уровни невозможны, так как они заняты другими электронами (рис. 27 и 28). Таким

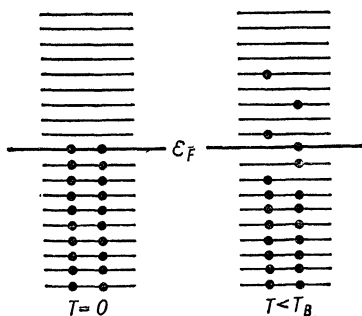


Рис. 27

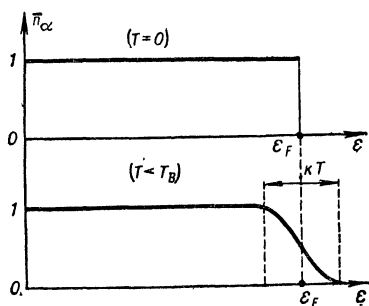


Рис. 28

образом, отдавать и получать энергию и тем самым участвовать в тепловых процессах могут только те частицы, энергия которых лежит в зоне  $\varepsilon_F \pm kT$ . Как можно показать, число таких частиц  $n'$  в объеме  $1 \text{ см}^3$  приблизительно равно

$$n' \approx \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{kT}{\varepsilon_F},$$

где  $N$  — общее число электронов в металле. За счет этих  $n'$  электронов энергия электронного газа в целом становится зависящей от температуры по закону

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (23.11)$$

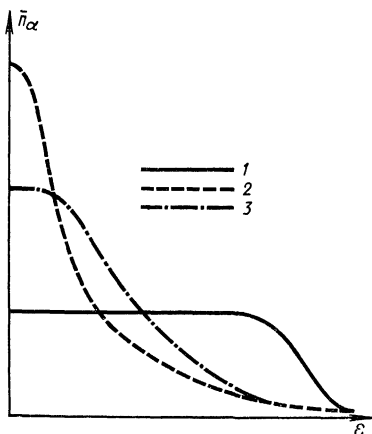


Рис. 29 Условный график распределений: 1 — Ферми, 2 — Бозе и 3 — Больцмана

(см. задачу 6.3). При  $T \sim 300 \text{ К}$  отношение  $\frac{kT}{\varepsilon_F} \sim 5 \cdot 10^{-2}$  и  $n'$  будет порядка нескольких процентов от  $\frac{N}{V}$ . Поэтому вклад электронов в общую теплоемкость металлов пренебрежимо мал. Нетрудно видеть, что при  $T \rightarrow 0$  теплоемкость электронного газа стремится к нулю.

В заключение произведем качественное сравнение трех распределений. На рисунке 29 дан общий вид зависимости  $\bar{n}_\alpha$  от энергии частицы при температурах, близких к абсолютному нулю, для газа Ферми, газа Бозе и газа Максвелла — Больцмана. Ход кривых достаточно наглядно отображает качественные различия трех распределений. При больших энергиях вид всех трех функций примерно одинаков. Для распределения Бозе характерно преобладание частиц в нижних энергетических состояниях по сравнению с распределением Больцмана. Для распределения Ферми  $\bar{n}_\alpha \approx 1$  при  $\varepsilon < \varepsilon_F$ .

## § 24. РАВНОВЕСНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

### 24.1. Особенности фотонов и фотонного газа

По современным представлениям электромагнитное излучение представляет собой совокупность своеобразных микрочастиц — фотонов. Свойства фотонов существенно отличаются от свойств микрочастиц вещества, которые мы до сих пор рассматривали.

Все фотоны движутся со скоростью, равной скорости света в вакууме. Масса покоя фотона равна нулю. Тем не менее каждый квант света — фотон — имеет определенную энергию и импульс, которые связаны соотношением  $\varepsilon = pc$ , характерным для релятивистских