Οι κατανομές Fermi-Dirac και Bose-Einstein

Γιάννης Ρεμεδιάκης

19/10/2010

Το βασικό αποτέλεσμα που θα αποδείξουμε είναι το εξής: Ο μέσος αριθμός σωματιδίων σε μια κατάσταση εξαρτάται μόνο από την ενέργεια της κατάστασης (ϵ), το χημικό δυναμικό του συστήματος (μ), τη θερμοκρασία ($\beta = \dfrac{1}{k_B T}$) και το είδος του σωματιδίου ως εξής:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \quad \text{Κατανομή Fermi-Dirac} \tag{1}$$

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}-1} \quad \text{Κατανομή Bose-Einstein} \tag{2}$$

Οι αρχές που θα στηριχτούμε είναι:

1. **Θεώρημα σπιν-στατιστικής**: Τα σωματίδια με σπιν ακέραιο (0,1,2,...) μπορούν να είναι οσαδήποτε σε κάθε κατάσταση. Τα σωματίδια με ημιακέραιο σπιν ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, ...) αντίθετα, μπορούν να είναι το πολύ 1 σε κάθε κατάσταση[1].

2. **Η μεγαλοκανονική συλλογή**

$$P_I = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\epsilon_I - \mu N_I)}. \tag{3}$$

3. **Ο τύπος του Gibbs για την εντροπία[2].**

$$S = -k_B \sum_I P_I \ln P_I. \tag{4}$$

[1]Για απόδειξη, δείτε οποιοδήποτε βιβλίο κβαντομηχανικής πχ Σ. Τραχανά, Κβαντομηχανική II κεφ. 8, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 2009

[2]Οι δυο αυτές σχέσεις αποτελούν πρώτες αρχές της στατιστικής μηχανικής. Παρότι υπάρχουν αποδείξεις για συγκεκριμένα συστήματα, δεν είναι δυνατόν να αποδειχθούν γενικά.

Για να υπολογίσουμε την συνάρτηση επιμερισμού Z, θα χρησιμοποιήσουμε την

$$\sum_I P_I = 1 \Rightarrow Z = \sum_I e^{-\beta(\epsilon_I - \mu N_I)}.$$

Από την συνάρτηση επιμερισμού μπορούν να υπολογιστούν όλες οι θερμοδυναμικές ποσότητες. Η ποσότητα που μας ενδιαφέρει εδώ, που είναι ο μέσος αριθμός σωματιδίων θα είναι

$$n = \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu)}. \tag{5}$$

Απόδειξη:

$$S = -k_B \sum_I P_I \ln P_I = -k_B \sum_I P_I(-\ln Z - \beta E_I + \beta\mu N_I) = k_B \ln Z + k_B\beta U - k_B\beta\mu n$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τις (προφανείς) σχέσεις

$$\sum_I P_I = 1,$$

$$\sum_I P_I E_I =< E >= U,$$

$$\sum_I P_I N_I =< N >= n.$$

Από την τελευταία σχέση και αντικαθιστώντας $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$ έπεται ότι

$$U - TS - \mu n = -k_B T \ln Z$$

επομένως παραγωγίζοντας ως προς μ βρίσκουμε:

$$-n = \frac{\partial(-k_B T \ln Z)}{\partial \mu} \Rightarrow n = \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu)}.$$

Μια δεύτερη απόδειξη (χωρίς τον τύπο του Gibbs):

$$n =< N >= \sum_I P_I N_I = \sum_I N_I \frac{1}{Z} e^{-\beta(\epsilon_I - \mu N_I)} = \frac{1}{Z} \sum_I N_I e^{-\beta(\epsilon_I - \mu N_I)}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_I \frac{\partial e^{-\beta(\epsilon_I - \mu N_I)}}{\partial(\beta\mu)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \sum_I e^{-\beta(\epsilon_I - \mu N_I)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu)} = \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu)}.$$

Η κατανομή Fermi-Dirac: Υπάρχουν μόνον δυο δυνατές καταστάσεις, αφού τα φερμιόνια δεν μπορεί να είναι δυο στην ίδια κατάσταση (καταστάσεις με αντίθετο σπιν θεωρούνται διαφορετικές κι ας έχουν ίδια ενέργεια):

$I = 0: \quad E_0 = 0, N_0 = 0$ και

$I = 1: \quad E_1 = \epsilon, N_1 = 1$. Επομένως

$$Z = 1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$$

και άρα

$$n(\epsilon) = \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}.$$

Η κατανομή Bose-Einstein: Υπάρχουν άπειρες δυνατές καταστάσεις:

$I = 0: \quad E_0 = 0, N_0 = 0,$

$I = 1: \quad E_1 = \epsilon, N_1 = 1,$

$I = 2: \quad E_2 = 2\epsilon, N_2 = 2,$

$I = 3: \quad E_3 = 3\epsilon, N_3 = 3, \ldots$

Επομένως[3]

$$Z = 1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} + e^{-\beta(2\epsilon-2\mu)} + e^{-\beta(3\epsilon-3\mu)} + \ldots = \frac{1}{1-e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}$$

και άρα

$$n(\epsilon) = \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}-1}.$$

Φυσική σημασία των αποτελεσμάτων και εφαρμογή σε ηλεκτρόνια και φωνόνια: Τα σωμάτια χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το πώς συμπεριφέρονται όταν βρεθούν πολλά μαζί: Τα Φερμιόνια είναι μοναχικά (ή κανένα ή ένα σε κάθε κατάσταση) ενώ τα Μποζόνια δεν έχουν τέτοιους περιορισμούς. Το θεώρημα σπιν-στατιστικής μας λέει ότι τα φερμιόνια έχουν ημιακέραιο σπιν (1/2, 3/2 κτλ) ενώ τα μποζόνια έχουν ακέραιο σπιν (0, 1, 2 κτλ).

Φερμιόνια είναι τα σωματίδια που φτιάχνουν την ύλη, όπως πχ το ηλεκτρόνιο, το πρωτόνιο και το νετρόνιο. Μποζόνια είναι τα στοιχειώδη σωματίδια που μεταφέρουν ενέργεια και άρα σχετίζονται με αλληλεπιδράσεις, όπως το φωτόνιο (φως και γενικότερα ηλεκτρομαγνητικά κύματα), το φωνόνιο (ελαστικές παραμορφώσεις), το βαρυτόνιο (βαρύτητα) και άλλα. Ένα σύνθετο, μη στοιχειώδες σωμάτιο, όπως πχ ένα άτομο που αποτελείται από πολλά ηλεκτρόνια, πρωτόνια και νετρόνια, μπορεί να είναι μποζόνιο ή φερμιόνιο, ανάλογα

[3]Ισχύει $(1-x^n) = (1-x)(1+x+x^2+x^3+\ldots)$ Εδώ $x = e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$. Αφού $|x| < 1$ θα είναι $x^n \to 0$ όταν $n \to \infty$.

με τους προσανατολισμούς των σπιν των συστατικών του. Έτσι το άτομο του H είναι φερμιόνιο (σπιν 1/2), ενώ το άτομο του He είναι μποζόνιο (σπιν 0).

Η απογερευτική αρχή του Pauli ορίζει ότι δεν είναι δυνατόν να έχουμε δυο φερμιόνια του ίδιου συστήματος στην ίδια ακριβώς κατάσταση. Για τα μποζόνια δεν υπάρχει τέτοιος περιορισμός. Σε θερμοκρασία 0, όλα τα μποζόνια βρίσκονται στη κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Αυτό λέγεται συμπύκνωση Bose-Einstein. Αντίθετα, τα φερμιόνια για T=0 καταλαμβάνουν μια κατάσταση το καθένα μέχρι να φτάσουμε στην ψηλότερη, η οποία λέγεται ενέργεια Fermi. Για ηλεκτρόνια υπάρχουν συνήθως δυο καταστάσεις ίσης ενέργειας για κβαντικό αριθμό προβολής του σπιν m_s=1/2 και m_s=-1/2, και για αυτό στη Χημεία συνήθως αγνοούμε το σπιν και θεωρούμε δυο ηλεκτρόνια σε κάθε κατάσταση.

Ο μέσος αριθμός σωματιδίων σε μια κατάσταση, $n(\epsilon)$, δίνεται από τις κατανομές Fermi-Dirac ή Bose-Einstein που μόλις αποδείξαμε. Εν γένει αν τα σωματίδια που μελετάμε δεν έχουν σταθερό αριθμό αλλά μπορούν να δημιουργούνται και να καταστρέφονται χωρίς ενεργειακό κόστος (όπως τα φωνόνια), τότε θα είναι $\mu = 0$.

Για ηλεκτρόνια και θερμοκρασία 0 ξέρουμε ότι $n(\epsilon) = 1$ για $E \leq E_F$ και $n(\epsilon) = 0$ για $E > E_F$, όπου E_F η ενέργεια Fermi. Από αυτό συμπαιρένουμε ότι για ηλεκτρόνια και $T = 0$ είναι $\mu = E_F$.