

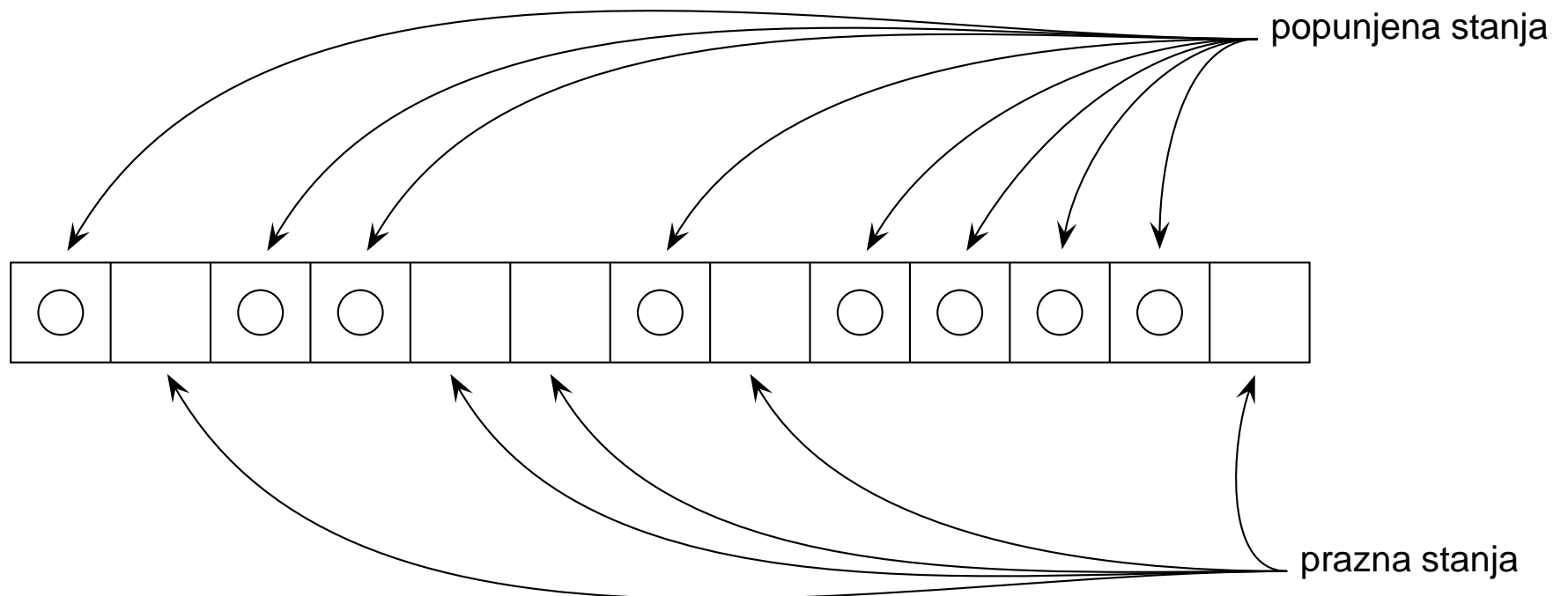
Funkcije raspodjele u kvantnoj fizici

Fermi-Diracova raspodjela

- ▷ Promatramo sustav **fermiona** u kojem postoji
 - g_1 stanja energije E_1
 - g_2 stanja energije E_2 (pri tome je $E_2 > E_1$)
 - g_3 stanja energije E_3 (pri tome je $E_3 > E_2 > E_1$)
 - ...

- ▷ Neka u sustavu
 - N_1 čestica ima energiju E_1
 - N_2 čestica ima energiju E_2
 - N_3 čestica ima energiju E_3
 - ...

- ▷ Odredimo termodinamičku vjerojatnost B za neke proizvoljno zadane vrijednosti broja čestica N_1, N_2, N_3, \dots
- ▷ Kako se radi o fermionima, kvantna stanja mogu biti ili popunjena ili prazna.
- ▷ **1. korak:** Promatramo samo jedan energijski nivo E_i . Od g_i kvantnih stanja te energije N_i kvantnih stanja bit će popunjeno, dok će ih $g_i - N_i$ biti prazno:



- ▷ Nova mikroskopska stanja sustava se dobiva zamjenjivanjem punih i praznih kvantnih stanja.
- ▷ Ako se zamjenjuju samo popunjena stanja **ne dobiva** se novo mikroskopsko stanje sustava. Isto vrijedi ako se zamjenjuju prazna stanja.
- ▷ Ukupni broj permutacija je $g_i!$, broj permutacija popunjenih stanja je $N_i!$, a broj permutacija praznih stanja je $(g_i - N_i)!$. Dakle broj mogućih različitih razmještaja N_i čestica u g_i kvantnih stanja je:

$$B_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

- ▷ Uzimajući u obzir sve energijske nivoe, ukupni broj svih mogućih mikroskopskih stanja:

$$B = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

- ▷ **korak 2:** tražimo stanje maksimalne entropije, za zadane konstantne vrijednosti ukupnog broja čestica N i ukupne energije U . Služimo se metodom Langrangeovih multiplikatora:

$$\frac{d}{dN_i}(\ln B - \alpha N - \beta U) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dN_i} \sum_j [g_j \ln g_j - N_j \ln N_j - (g_j - N_j) \ln (g_j - N_j) - \alpha N_j - \beta E_j N_j] = 0$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{g_i - N_i}{N_i} \right) - \alpha - \beta E_i = 0$$

- ▷ Odnosno, dobiva se funkcija raspodjele:

$$\rho_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta E_i + \alpha} + 1}.$$

Fermi-Dirakova
funkcija raspodjele

Sve tri funkcije raspodjela

- ▷ Boltzmannova raspodjela za klasične čestice:

$$\rho_i = \frac{N_i}{g_i} = e^{-(\beta E_i + \alpha)} \quad \left(B = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$$

- ▷ Bose-Einsteinova raspodjela za bozone:

$$\rho_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta E_i + \alpha} - 1} \quad \left(B = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \right)$$

- ▷ Fermi-Dirakova raspodjela za fermione:

$$\rho_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta E_i + \alpha} + 1} \quad \left(B = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \right)$$

▷ Za sve tri funkcije raspodjele:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (\text{kemijski potencijal})$$

▷ Entropija je:

$$S = k_B \ln B$$

▷ Uvjet maksimuma entropije uz Lagrangeove multiplikatore:

$$d(S - k_B \alpha N - k_B \beta U) = 0 \quad \Rightarrow \quad dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}}_{k_B \alpha} dN + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}}_{k_B \beta} dU$$

▷ Iz termodinamike znamo da je

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV - \mu dN)$$

Odnosno:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} &= -\frac{\mu}{T} = \alpha k_B \\ \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} &= +\frac{1}{T} = \beta k_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \alpha &= -\frac{\mu}{k_B T} \\ \beta &= +\frac{1}{k_B T} \end{aligned}$$

Dokaz je isti za sve tri raspodjele!

Napomena: Kemijski potencijal μ je energija potrebna da se čestica dovede u sustav. On se treba odrediti iz uvjeta da je ukupni broj čestica jednak N :

$$\sum_i N_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \pm 1} = N.$$

Granica klasične statistike

- ▷ Funkcija raspodjele za bozone:

$$\rho_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} - 1}$$

treba biti pozitivna za sve energije:

$$\rho_i \geq 0 \quad \Rightarrow \quad E_i - \mu > 0 \quad \forall E_i.$$

- ▷ Spektar energija ograničen je s donje strane, tj. postoji najniža konačna energija. Stanje najniže energije je **osnovno stanje**.
 - Za slobodne čestice: $\min(E_i) = 0$
 - Za vezane čestice: $\min(E_i) < 0$ (ali $\min(E_i) > -\infty$).

▷ Za slobodne čestice uvjet pozitivnosti funkcije raspodjele:

$$\rho_i \geq 0 \Rightarrow E_i - \mu > 0 \Rightarrow \min(E_i - \mu) > 0 \Rightarrow \mu < 0$$

zahtijeva da je kemijski potencijal negativan.

▷ Razvojem bozonske funkcije raspodjele:

$$\rho_i = \frac{e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}}}{1 - \underbrace{e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}}}_{< 1}} \approx e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}} \left[1 + \underbrace{e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}} + e^{2\frac{\mu - E_i}{k_B T}} + \dots}_{\text{kvantne korekcije}} \right] \approx e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}}$$

dobiva se klasična Boltzmannova raspodjela.

▷ Ostali članovi u razvoju (kvantne korekcije) bit će mali ako je:

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1 \quad \text{odnosno} \quad |\mu| \gg k_B T \quad (\text{i također } \mu < 0)$$

▷ Tada je također:

$$\rho_i \ll 1$$

Da bi vrijedila klasična statistika potrebno je da je broj čestica naspram degeneracije energijskog nivoa, N_i/g_i , mali.

- ▷ Fermionska funkcija raspodjele:

$$\rho_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} > 0$$

je pozitivna bez obzira na moguće vrijednosti kemijskog potencijala ili energije.

- ▷ Što se događa ako je $\mu < 0$ i $|\mu| \gg k_B T$?

Funkcija raspodjele se može razviti u red potencija:

$$\rho_i \approx \underbrace{e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}}}_{\ll 1} \left[1 - e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}} + e^{2\frac{\mu - E_i}{k_B T}} \dots \right]$$

- ▷ Dobiva se klasična funkcija raspodjele, i pri tome je:

$$\rho_i = \frac{N_i}{g_i} \ll 1.$$

- ▷ Da bi se dobila klasična raspodjela potrebno se da su kvantna stanja iste energije rijetko naseljena. Broj čestica energije E_i treba biti puno manji od **degeneracije** energijskog nivoa g_i .
- ▷ Kod rijetko naseljenih energijskih nivoa, čestice kao da zadržavaju svoju individualnost, a koju inače gube u kvantnoj fizici, pa se tada dobiva klasična funkcija raspodjele.
- ▷ Rijetko naseljeni energijski nivoi dobivaju se na visokim temperaturama, jer se tada čestice rasporede po velikom broju energijskih stanja. Na niskim temperaturama, čestice se pretežno nalaze na najnižim energijskim stanjima i tada uvjet $N_i \ll g_i$ više nije zadovoljen.
 - Visoke temperature \Rightarrow klasična statistika
 - Niske temperature \Rightarrow kvantna statistika

Gustoća stanja

Kod izračunavanja srednjih vrijednosti treba raditi sumacije po kvantnim stanjima, ili po energijama. Energije mogu biti bilo diskretne (kvantizirane) ili/i kontinuirane:

$$\bar{A} \sim \sum_i g_i A_i \rho_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{index } i \text{ označava} \\ \text{različite energije} \end{array} \right\}$$
$$\bar{A} \sim \sum_j A_j \rho_j \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{index } j \text{ označava} \\ \text{različita kvantna stanja} \end{array} \right\}$$

Ako članovi u sumaciji ovise samo o energiji, tada se sumacija po kvantnim stanjima može odmah prevesti u sumaciju po energiji:

$$\sum_j A_j \rho_j = \sum_i g_i A_i \rho_i$$

gdje je g_i broj kvantnih stanja energije E_i .

(ρ_i je jedna od funkcija raspodjele)

- ▷ Sumacija po kvantnim stanjima može se zamijeniti s integracijom po faznom prostoru:

$$\sum_j A_j \rho_j \longrightarrow \int \frac{d\phi}{h^3} A \rho(E)$$

- ▷ Za slobodne čestice koje se gibaju u kutiji volumena V :

$$\int \frac{d\phi}{h^3} = \frac{1}{h^3} \int d^3 r d^3 p = \frac{V}{h^3} \int d^3 p$$

- ▷ U sumaciji po kvantnim stanjima treba također uzeti u obzir i spinske stupnjeve slobode:

$$\sum_j A_j \rho_j \longrightarrow \sum_{spin} \int \frac{d\phi}{h^3} A \rho(E) = \sum_{spin} \frac{V}{h^3} \int d^3 p A \rho(E)$$

- ▷ Suma po spinu daje faktor $2s + 1$ ako energija ne ovisi o spinu:

$$\sum_j A_j \rho_j = (2s + 1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p A \rho(E)$$

- ▷ Ako fizikalna veličina čiju srednju vrijednost računamo, A , ovisi samo o energiji čestice, tada je integraciju po impulsima moguće zamijeniti s integracijom po energiji:

$$(2s + 1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p A(E) \rho(E) \longrightarrow \int dE g(E) A(E) \rho(E)$$

- ▷ Energija je funkcija samo iznosa impulsa:

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (|\vec{p}| = p)$$

Integraciju po impulsima možemo provesti u sfernim koordinatama:

$$\int d^3 p = \int d\Omega \int dp p^2 = 4\pi \int dp p^2$$

te napraviti supstitucije:

$$p^2 = 2m E$$
$$dp = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$$

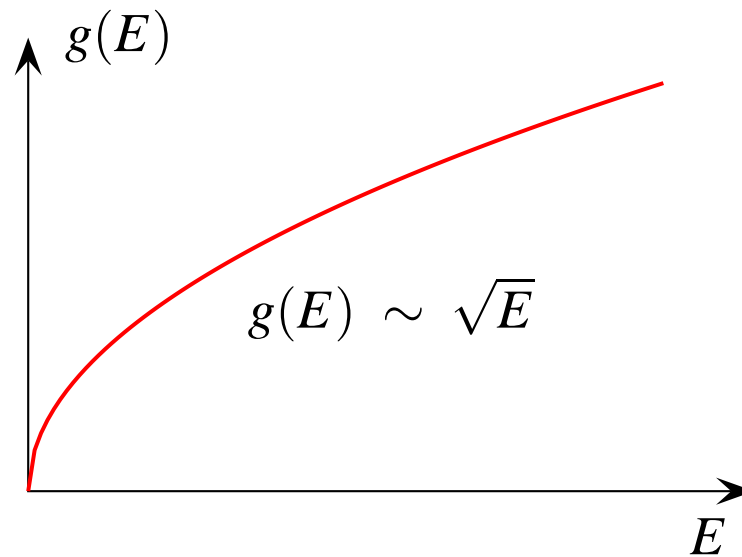
Tada je

$$(2s + 1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p A(E) \rho(E) =$$
$$= (2s + 1) \frac{V}{h^3} 4\pi m \sqrt{2m} \int dE \sqrt{E} A(E) \rho(E)$$
$$= \int dE g(E) A(E) \rho(E)$$

▷ Uspoređivanjem izraza nalazimo da je nepoznata funkcija $g(E)$:

$$g(E) = \frac{2s+1}{h^3} V 4\pi m \sqrt{2m E}$$

▷ Funkcija $g(E)$ zove se **gustoća stanja**. Ona govori o broju kvantnih stanja koja se nalaze u intervalu energije $(E, E + dE)$.



- ▷ Gustoća stanja u slučaju kvantiziranih energija odgovara degeneraciji energijskih novoa:

$$\sum_j A_j \rho_j = \sum_{spin} \frac{V}{h^3} \int d^3 p A(E) \rho(E) = \left\{ \begin{array}{l} \text{sumacija po} \\ \text{kvantnim stanjima} \end{array} \right\}$$

$$\sum_i g_i A_i \rho_i = \int g(E) A(E) \rho(E) \left\{ \begin{array}{l} \text{sumacija po} \\ \text{energijskim novoima} \end{array} \right\}$$

- ▷ Kod proračuna zračenja crnog tijela i kod fononskog titranja kristala imali smo sumaciju po različitim harmoničkih oscilatorima, tj. po valnim brojevima:

$$\begin{aligned} \sum_{HO} 1 &= \sum_{\vec{k}} 1 \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k 1 \\ &= \frac{V}{h^3} \int d^3 p 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{jer je } \hbar \vec{k} = \vec{p} \\ \text{i } \hbar = h/2\pi \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Gustoća stanja se koristi prilikom proračuna srednjih vrijednosti:

▷ Broj čestica:

$$N = \sum_i N_i = \sum_i g_i \rho_i = \int_0^\infty dE g(E) \underbrace{\rho(E)}_1 = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} \pm 1}$$

▷ Unutrašnja energija:

$$U = \sum_i E_i N_i = \sum_i g_i E_i \rho_i = \int_0^\infty dE g(E) E \rho(E)$$

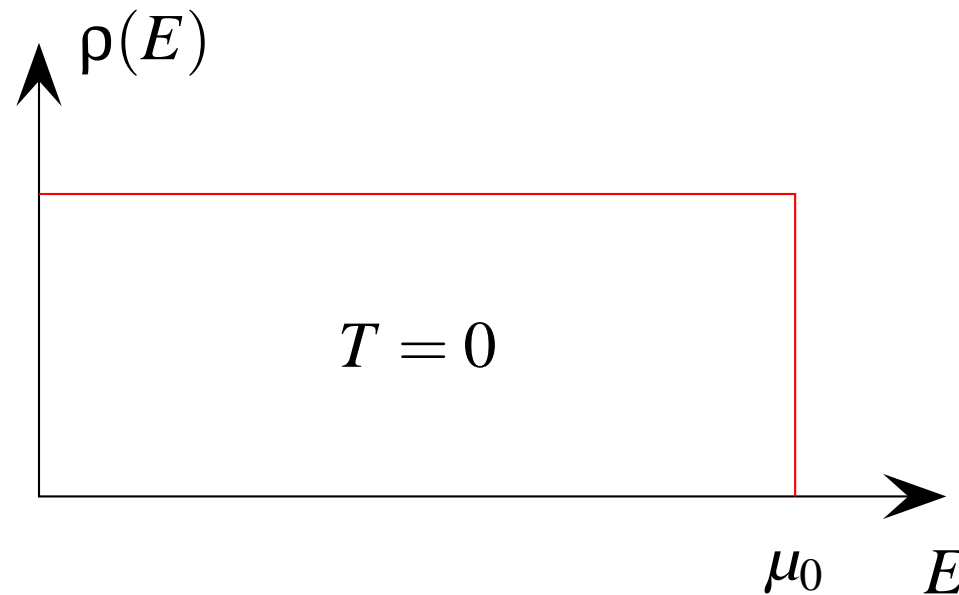
▷ Prosječna vrijednost:

$$\bar{A} = \frac{\int dE g(E) A \rho(E)}{\int dE g(E) \rho(E)}$$

Jako degenerirani fermionski plin

- ▷ Jako degenerirani fermionski plin = fermionski plin na jako niskim temperaturama: $\mu \gg k_B T$.
- ▷ Funkcija raspodjele:

$$\rho(E) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} = \begin{cases} 0 & E > \mu \\ 1 & E < \mu \end{cases}$$



- ▷ Kemijski potencijal na apsolutnoj nuli, $\mu(T = 0) = \mu_0$, zove se **Fermijeva energija**, i označava se s E_F .
- ▷ Na apsolutnoj nuli, sva kvantna stanja energije manje od E_F su popunjena, a kvantna stanja energije veće od E_F su prazna.
- ▷ Na apsolutnoj nuli, prosječna je energija različita od nule, jer čestice popunjavaju kvantna stanja od stanja minimalne energije pa do Fermijeve energije. Dakle

$$\overline{\frac{p^2}{2m}} \neq \frac{3}{2} k_B T = 0$$

- ▷ Naka je p_F impuls koji odgovara Fermijevoj energiji:

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (\text{Fermijev impuls})$$

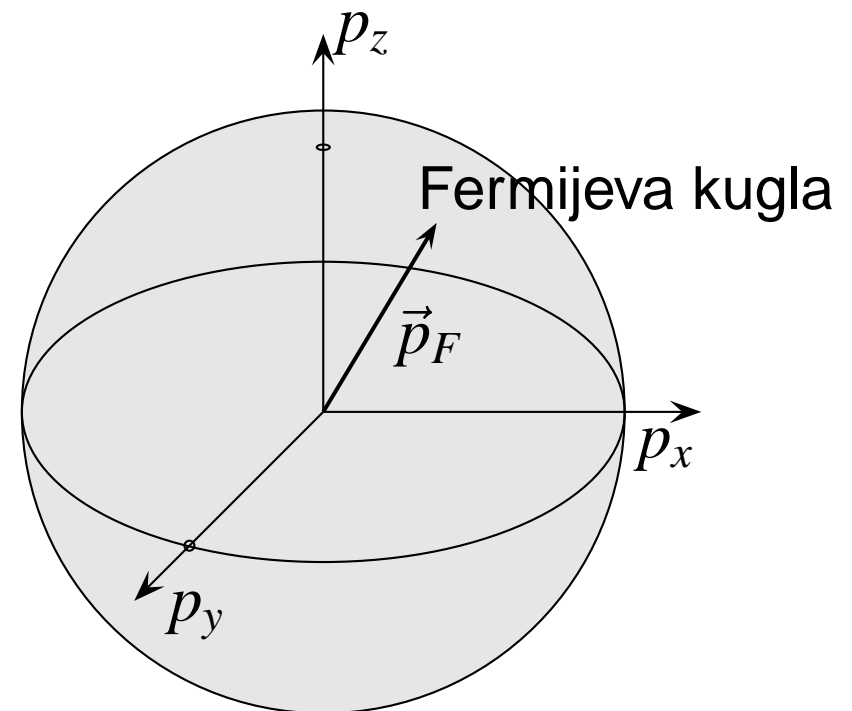
- ▷ Možemo definirati **Fermijev valni broj** i **Fermijevu valnu duljinu**:

$$p_F = \hbar k_F = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_F}$$

- ▷ Sva kvantna stanja za koje je impuls:

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} < \frac{p_F^2}{2m}$$

su popunjena. Kvantna stanja čiji je iznos impulsa veći od p_F su prazna. Površina Fermi kugle razdvaja puna i prazna kvantna stanja.



- ▷ Fermijevoj energiji možemo pridružiti temperaturu:

$$k_B T_F = E_F \quad \text{Fermijeva temperatura}$$

Ako je

$$T < T_F \rightarrow \text{kvantna statistika} \quad \left(\begin{array}{l} \text{degenerirani} \\ \text{fermionski plin} \end{array} \right)$$

$$T \gg T_F \rightarrow \text{klasična statistika}$$

- ▷ Fermijevom impulsu se može pridružiti **Fermijeva brzina**:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m}$$

▷ Broj čestica:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} dE g(E) \rho(E) \\ &= \int_0^{E_F} dE g(E) = \frac{2s+1}{h^3} 4\pi V m\sqrt{2m} \frac{2}{3} E_F^{3/2} \end{aligned}$$

▷ Fermijeva energija (kemijski potencijal na $T = 0$)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{6\pi^2 N}{2s+1 V} \right]^{2/3}$$

▷ Fermijev valni vektor

$$k_F = \left[\frac{6\pi^2 N}{2s+1 V} \right]^{1/3}$$

▷ Prosječna energija:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{\int_0^\infty dE g(E) E \rho(E)}{\int_0^\infty dE g(E) \rho(E)} = \frac{\int_0^{E_F} dE g(E) E}{\int_0^{E_F} dE g(E)} \\ &= \frac{\int_0^{E_F} dE E^{3/2}}{\int_0^{E_F} dE E^{1/2}} = \frac{3}{5} E_F.\end{aligned}$$

▷ Ukupna energija:

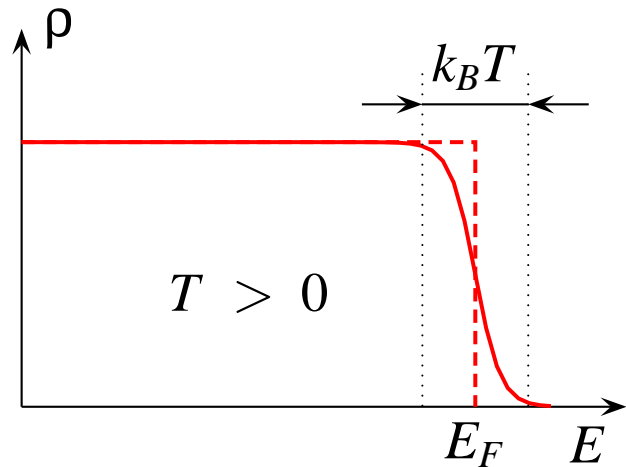
$$U = N \bar{E} = \frac{3}{5} N E_F.$$

▷ Klasična se raspodjela dobiva ako je:

$$k_B T \gg E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{6\pi^2 N}{2s+1 V} \right]^{2/3} \Rightarrow T \gg \frac{h^2}{m k_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Nepotpuna degeneracija

- ▷ Nepotpuna degeneracija = fermionski plin na niskoj ali konačnoj temperaturi. Funkcija raspodjele:



Povišenjem temperature dio čestica u blizini Fermijeve površine (energije blizu E_F) se prelazi u kvantna stanja energije veće od E_F .

- ▷ U blizini Fermijeve energije

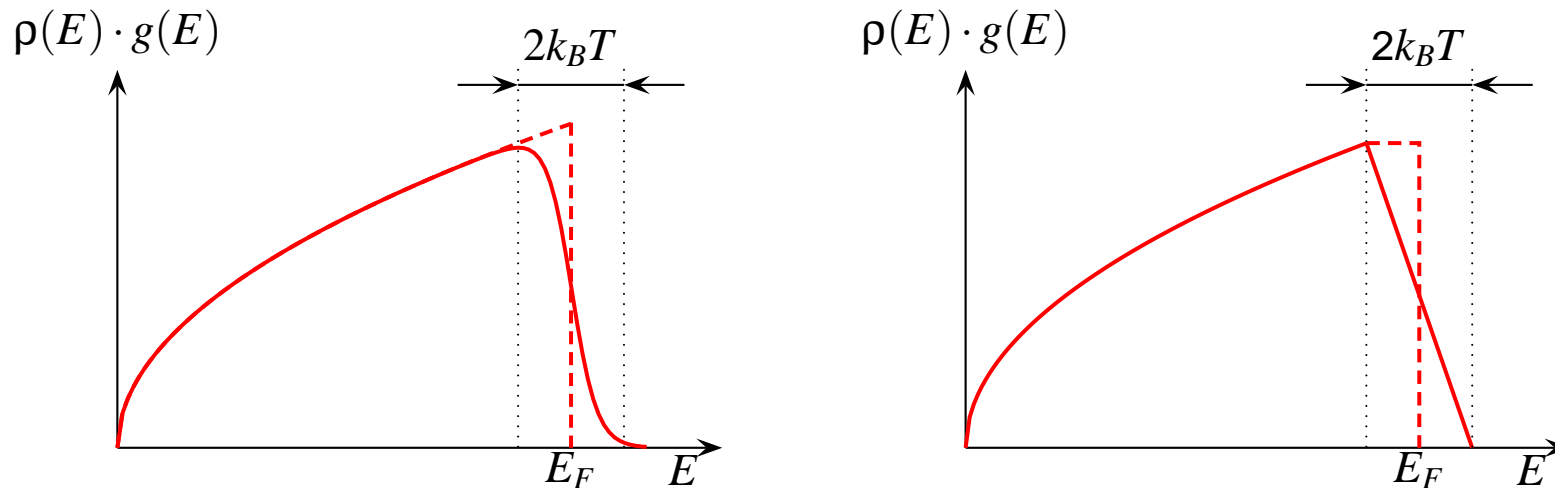
$$\rho(\mu \pm \Delta E) = \frac{1}{e^{\pm \frac{\Delta E}{k_B T}} + 1}$$

- ▷ Vrijedi:

$$\rho(\mu - \Delta E) + \rho(\mu + \Delta E) = 1 \quad \text{te također} \quad \rho(\mu) = \frac{1}{2}$$

- ▷ Točan proračun unutrašnje energije je dosta složen:

$$U(T) - U(T = 0) = \int_0^{\infty} dE g(E) \cdot E \cdot (\rho(E, T) - \rho(E, T = 0))$$



- ▷ Funkciju raspodjele u blizini Fermijeve energije možemo aproksimirati s **kosom ravnom crtom**.
- ▷ Broj pobuđenih čestica proporcionalan je temperaturi:

$$N_{pob} = N \frac{k_B T}{E_F}$$

- ▷ Pri tome se energija pobuđenih čestica povećala za iznos $k_B T$. Promjena energija:

$$\Delta U = N_{pob} \cdot k_B T = N \frac{(k_B T)^2}{E_F}$$

- ▷ Toplinski kapacitet:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2 N k_B \frac{k_B T}{E_F}.$$

točan izraz je $\frac{\pi^2}{2}$

- ▷ U slučaju klasičnog plina

$$C_V^{(kl)} = \frac{3}{2} N k_B$$

pa je toplinski kapacitet

$$C_V = C_V^{(kl)} \cdot \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{E_F}$$

- ▷ Toplinski kapacitet je reduciran za faktor $k_B T / E_F$. Pri tome se ne radi od efektu kvantizacije energije, nego je rezultat fermionske prirode čestica.
- ▷ Postoji postupak kojim se nizom aproksimacija može izračunati vrijednost bilo koje fizikalne veličine na konačnoj temperaturi. Procedura je poznata kao **Sommerfeldov razvoj**. Radi se o razvoju po potencijama T / T_F .
- ▷ Kemijski potencijal dobiven Sommerfeldovim razvojem:

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (T \ll T_F)$$

- ▷ Unutrašnja energija dobivena Sommerfeldovim razvojem:

$$U = \frac{3}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (T \ll T_F)$$

▷ Iz izraza za unutrašnju energije slijedi da je

$$C_V = \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2E_F} T$$

▷ Entropija:

$$S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T} + S_0 = \underbrace{S_0}_{=0} + \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2E_F} T$$

▷ Aproksimacija nepotpune degeneracije vrijedi dok god je:

$$T \ll T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

Jako degenerirani realni fermionski sustavi

U jako degenerirane fermionske plinove možemo ubrojiti:

- tekući helij ^3He
- elektrone u metalima

Uvjet degeneracije:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{6\pi^2}{2s+1} \frac{N}{V} \right]^{2/3} \gg k_B T$$

može se zadovoljiti ako je gustoća čestica velika, ili ako je masa čestica mala, odnosno ako je temperatura dovoljno mala.

Tekući helij ^3He

- ▷ Uvjet degeneracije zadovoljen je tek na dovoljno niskim temperaturama kada plin postane tekućina dovoljno velike koncentracije.
- ▷ Pri normalnom tlaku ^3He prelazi u tekućinu na temperaturi $T = 3,2$ K. Tada je:

$$\begin{aligned} \text{gustoća } \rho &= 81 \text{ kg/m}^3 \\ \text{masa } m &= 5 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

- ▷ Koncentracija čestica:

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{m} = 1,6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

- ▷ Fermijeva energija:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{3\pi^2 N}{V} \right]^{2/3} = 6,7 \cdot 10^{-23} \text{ J} \quad \Rightarrow \quad T_F = \frac{E_F}{k_B} = 4,2 \text{ K}$$

Vodljivi elektroni u metalu

- ▷ U metalima elektroni iz vanjske ljuske nisu vezani za atom, nego se mogu slobodno gibati po cijelom volumenu metala. Primjeri metala: Li, K, Na, Rb, Cs, Au, Ag, Cu,
- ▷ Ako se u vanjskoj ljusci nalazi jedan elektron, koncentracija elektrona je ista kao i koncentracija atoma:

$$\rho(\text{Cs}) \approx 9,3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$$

$$\rho(\text{Au}) \approx 5,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

- ▷ Masa elektrona je oko 5000 manja od mase ${}^3\text{He}$, dakle:

$$E_F(\text{elektroni}) \sim 5000 E_F({}^3\text{He})$$

- ▷ Dakle $T_F(\text{elektroni}) \sim 5000 T_F({}^3\text{He}) \sim 10000 - 20000 \text{ K}$.

- ▷ Uvjet degeneracije:

$$T_F \gg T$$

zadovoljen je za sve *normalne* temperature.

- ▷ Slobodni elektroni doprinose toplinskom kapacitetu metala:

$$C_V^{(el)} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

- ▷ Na dovoljno niskim temperaturama toplinski kapacitet slobodnih elektrona bit će dominantan doprinos ukupnom toplinskom kapacitetu metala (toplinski kapacitet kristalne rešetke je $\sim T^3$).
- ▷ U izolatorima toplinskog kapaciteta elektronskog plina nema, postoji samo doprinos od titranja rešetke.