Kort härledning av de kvantstatistiska fördelningsfunktionerna

Kai Nordlund 1991

Förutom den klassiska idealgas-sannolikhetsfördelningen, som ursprungligen härleddes på 1800-talet som en kontinuerlig fördelning utan någon som helst kännedom om materiens inre struktur, finns det två andra idealgasfördelningar, som utvecklades parallellt med kvantfysiken i början av 1900-talet.

Man kan härleda de kvantstatistiska fördelningsfunktionerna bekvämt om man betraktar partikeltalet N som en variabel. Därför måste vi först härleda fördelningsfunktionen för system med $dN \neq 0$.

Partikeltalet N som termodynamisk variabel

Om man definierar den kemiska potentialen

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \quad \text{fås } dE = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

$$\text{och då } G = E - TS + PV \text{ fås } dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN \Longrightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} \tag{1}$$

Men G är en extensiv variabel (proportionell mot systemstorleken), så vi kan skriva $G = Ng$, där g är Gibbs potential per partikel. Alltså fås

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = g\ ! \tag{2}$$

Här är det underförstått att partikelantalet N eg. är ett medelpartikelantal $\overline{N}$ runt vilket det egentliga, momentana N fluktuerar. Om vi vidare definierar den "stora potentialen" $\Omega = F - \mu N$ får vi lätt ett par intressanta resultat:

$$\Omega = F - \mu N = F - gN = F - G = F - (F + PV) = -PV \tag{3}$$

$$d\Omega = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu \Longrightarrow N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{4}$$

Den makrokanoniska fördelningsfunktionen

För system med variabelt partikeltal kan man, helt på samma sätt som för ett system med konstant N i temperaturjämvikt med sin omgivning härleda sannolikheten att systemet befinner sig i ett visst energitillstånd. Då $dN = 0$ var detta samband ju $p_r = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_r}$.

Denhär gången betraktar vi ett system som är i temperaturjämvikt med ett omgivande värmebad, som också kan utbyta partiklar med sin omgivning (Bild 1). Då karakteriseras detta system av två grupper av variabler, nämligen energinivåerna $\{E_r\}$ och systemets möjliga partikeltal $\{N_r\}$. o

Låt oss beteckna antalet makrotillstånd för ett givet mikrotillstånd med Ω_m för att skilja den från den stora potentialen Ω. Sannolikheten för att ett delsystem har partikeltalet N_r och energin E_r är nu proportionellt mot antalet mikrotillstånd för just detta makrotillstånd $\Omega_m(E_r, N_r, E_v, N_v)$, där E_v och N_v betecknar det omgivande värmebadets energi och partikeltal. Men Ω_m är ju en multiplikativ storlek, så vi kan skriva $\Omega_m(E_r, N_r, E_v, N_v) = \Omega_m(E_r, N_r)\Omega_m(E_v, N_v)$, varifrån man genast ser att $p(E_r, N_r)$ är proportionell till $\Omega_m(E_v, N_v)$.

Alltså är $p(E_r, N_r) = \text{konstant} \cdot \Omega_m(E_0 - E_r, V_0 - V_r) = \text{konstant} \cdot e^{S(E_0-E_r,N_0-N_r)/k}$, där vi har använt oss av att $S \equiv k \ln \Omega_m$ och att $E_v = E_0 - E_r$ och $V_v = V_0 - V_r$.

Genom att göra en vanlig tvådimensionell Taylor-serieutveckling runt punkten (E_0, N_0) får vi

$$S(E_0 - E_r, N_0 - N_r) = S(E_0, N_0) - E_r \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}\Bigg|_{E_0} - N_r \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}\Bigg|_{N_0} + \mathcal{O}(E_r^2, N_r^2)$$

vilket vidare ger

$$p(E_r, N_r) = \text{konstant} \cdot e^{\left(-E_r \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\big|_{E_0} - N_r \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)\big|_{N_0}\right)/k}.$$

Enligt temperaturens definition är $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$ och man kan lätt visa att (uppgift 1) $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$. Genom att dessutom skriva $\beta = 1/kT$ fås

$$p(E_r, N_r) = \text{konstant} \cdot e^{-\beta E_r + \mu\beta N_r}$$

Konstanten i denna ekvation är helt enkelt en normaliseringsfaktor, som kallas den stora partitionsfunktionen,

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_r, E_r} e^{\beta(\mu N_r - E_r)}, \tag{5}$$

$$p(E_r, N_r) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta(\mu N_r - E_r)}. \tag{6}$$

På nästan samma sätt som man visat att $F = -kT \ln Z$ kan man visa att (uppgift 2)

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z}. \tag{7}$$

Bose-Einstein-fördelningen

Då vi härledde den klassiska Maxwell-Boltzmann-fördelningen antog vi att medelpartikelantalet $\overline{n}_k$ i alla energitillstånd ε_k är mycket mindre än ett. Om man inte gör detta antagande, får man Bose-Einstein-fördelningen.

Grundantagandet är alltså att varje energitillstånd ε_k kan innehålla ett godtyckligt antal partiklar n_k (Bild 2). Partiklar som beter sig såhär kallas bosoner, och karaktäriseras av att deras spin antar ett heltalsvärde (0,1,2,...). T.ex. fotonen och ^{4}He är bosoner.

Det vi vill veta är $\overline{n}_k$, medeltalet av (= väntevärdet för) antalet partiklar i energitillståndet ε_k. Genom att betrakta en enda energinivå som ett eget delsystem, och allt annat som värmebadet, kan vi rakt använda formlerna 5–7. Då försvinner summeringen över E_r bekvämt. Ur formel 6 får vi sannolikheten för att det k:te energitillståndet (med energin $n_k\varepsilon_k$) innehåller exakt n_k partiklar:

$$p_{n_k,k} = \frac{1}{\mathcal{Z}_k} e^{(\mu n_k - \varepsilon_k n_k)/kT}, \text{ där } \mathcal{Z}_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{(\mu n_k - \varepsilon_k n_k)/kT} \tag{8}$$

För att få $\overline{n}_k$ behöver vi Ω_k, som vi får genast ur formel 7. Ifall $e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT} < 1$ kan vi utföra summan i ekvation 8, och får då

$$\begin{aligned}\Omega_k &= -kT \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{\left(\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}\right) n_k} \\ &= -kT \ln \frac{1}{1 - e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}} = kT \ln\left(1 - e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}\right)\end{aligned} \tag{9}$$

$$\overline{n}_k = -\left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}\right) = -kT \frac{-e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}\,\frac{1}{kT}}{1-e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}} = \frac{1}{e^{-(\mu-\varepsilon_k)/kT}-1}$$

$$\boxed{\overline{n}_k = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-1}} \tag{10}$$

Om man i ekvation 9 använder sig av den klassiska idealgasapproximationen $\overline{n}_k \ll 1 \Leftrightarrow p_{n_k \geq 1} \ll 1$ får vi härifrån Maxwell-Boltzmann-fördelningen (Uppgift 3). Villkoret $e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT} < 1$ bör gälla för alla ε_k, också ε_0, vilket leder till villkoret $e^{(\mu-\varepsilon_0)/kT} < 1 \Leftrightarrow \mu < \varepsilon_0$.

Fermi-Dirac-fördelningen

Härledningen av Fermi-Dirac-fördelningen är nästan identisk med härledningen av Bose-Einstein-fördelningen, och därför har den här förkortats kraftigt.

Pauli's exklusionsprincip säger att två fermioner (partiklar vars spin antar ett halvt heltalsvärde, $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$)) aldrig kan befinna sig i samma kvanttillstånd, vilket oftast också innebär att de inte kan ha samma energi. Detta betyder att i en Fermi-Dirac-gas kan varje energitillstånd ε_k endast innehålla en eller ingen partikel (Bild 3). Dylika partiklar är bl.a. elektroner, protoner, neutroner och ^{3}He.

Från härledningen av Bose-Einstein-statistiken kan vi ta uttrycket för Ω_k, formel 9. Men i.o.m. att n_k endast kan anta värdena 0 och 1, löper summan nu enbart över dessa två värden.

$$\begin{aligned} \Omega_k &= -kT \ln \sum_{n_k=0}^{1} e^{\left(\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}\right) n_k} \\ &= -kT \ln \left(1 + e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}\right) \end{aligned} \tag{11}$$

$$\overline{n}_k = -\left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}\right) = kT \frac{e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}\,\frac{1}{kT}}{1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}} = \frac{1}{e^{-(\mu-\varepsilon_k)/kT}+1}$$

$$\boxed{\overline{n}_k = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}+1}}$$

Ekvationerna 10 och 12 kan användas i ett brett spektrum av fysikaliska problem. Man kan fortsätta vidare från dem, beräkna tillståndsekvationen o dyl, men ofta kommer man långt med bara dem.

Observera att vissa steg i denna härledning inte är helt fysikaliskt rigorösa. Dess viktigaste mål är att vara så komprimerad och enkel som möjligt. Se Mandls kapitel 9.1-9.3 och 11.1-11.2 för en utförligare behandling.