Fermi-Dirac Statics

Adviser : Dr. Chien-Neng Liao
Reporter : 陳姵如、盧孟珮、 林幸嫺
Date : 2010.12.28

Outline

- 費米子 Fermions
  （等機率假設、最可幾分布）
- 系綜（微正則、正則、巨正則）
  ➡ 由巨正則系綜推出理想費米氣體的巨配分函數
- 參數α、β 推導
  ➡ 由正則系綜推導理想氣體方程β
  ➡ 由巨正則系綜推導熱力學公式α

費米子Fermions

- 全同粒子
- 自旋為半奇數s = 1/2
- 本徵波函數 $\psi(\overrightarrow{r_1}, s_i), \overrightarrow{r_i}$ 和 s_i 是第i個費米子的位置和自旋，具反對稱性質

$$\psi(\overrightarrow{r_1}, \ldots, \overrightarrow{r_n}, s_1, \ldots, s_n) = -P\psi(\overrightarrow{r_1}, \ldots, \overrightarrow{r_n}, s_1, \ldots, s_n)$$

- Pauli Exclusion Principle
在費米子的某一個能級上，最多只能容納一個粒子

近獨立子系統

* $$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i$$
* 設有一個系統，由全同粒子組成，
  具有特定粒子數N，能量E和體積V。
* ε_λ用(λ=1, 2, 3, . . .)表示粒子的能階
* g_l=能階ε_λ上的簡併度，a_l表在ε_λ上的粒子數
* N個粒子分佈可以表成：

能階	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_\lambda \ldots$
簡併度	$g_1, g_2, \ldots g_i \ldots$
粒子數	$a_1, a_2, \ldots a_i \ldots$

* 平衡時，總能量E，體積V，總粒子數N都是固定的。
* 巨觀下，微觀分佈必須滿足兩條件

$$N = \sum_{\lambda} a_{\lambda} \qquad E = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} a_{\lambda}$$

* $\{a_i\}$表粒子按能階的微觀分佈，只確定了能階ε_i上有N_i個粒子。
* 當$\{a_1\}$給定後，要確定Bosons或是Fermions系統的微觀狀態，就要確定處於每一量子態上的粒子數，及了解能階上a_1個粒子佔有W_1個量子態的方式。

- 令$W(\{a_i\})$代表分布$\{a_i\}$所對應的系統微觀狀態數，也代表分布的相對機率（熱力學機率）。
- 平衡的近獨立子系統，根據**等機率原理**，某一微觀分佈對應的系統微觀數越多，他出現的機率就越大。
- 令$P(\{a_i\})$代表微觀分佈$\{a_i\}$出現的機率，則$P(\{a_i\})$應與該分布對應的系統微觀狀態數$W(\{a_i\})$成正比

$$P(\{a_\lambda\}) \propto W(\{a_\lambda\})$$

等機率假設

- 由統計熱力學觀點，處於平衡態的對於總能量E，體積V，總粒子數N都是固定的某一巨觀孤立系統，任何一個可能出現的微觀狀態，都有相同的統計熱力機率。

- 如果一個巨觀系統的微組態總數為 $\Omega = \sum W_i$，則每一種微觀狀態出現的微組態機率都相等為1/Ω。

Most probable distribution

- **=最概然分佈=最可幾分布**
- 宏觀量是相應微觀量的統計平均值
- 平均分佈 $\bar{a}_\lambda = \sum_{\{a_\lambda\}} a_\lambda P(\{a_\lambda\})$

  其中 $P(\{a_\lambda\})$ 代表微觀分佈 $\{a_\lambda\}$ 的機率，總和對滿足固定的總粒子數N與總能量E這兩個約束條件下的一切可能的微觀分布。

Most probable distribution

* 宏觀狀態下將具優勢的微觀最大機率分佈視為平均分佈

  1. 求出任意分佈 $\{a_\lambda\}$ 對機率 $W(\{a_\lambda\})$
  2. 從宏觀狀態所允許的所有分佈中找出使 $W(\{a_\lambda\})$ 極大的分佈。

* 用lnW代替W
* $d\ln W(\{a_\lambda\})=0 \quad dN=0 \quad dE=0$

Fermions System

* 粒子數不能大於量子態數，即 $a_\lambda \leq g_\lambda$
* 把a_i個粒子放到g_i個量子態上（每個量子態最多只能放一個粒子）的不同放法，等價在g_i個量子態中挑選出a_i個態來讓粒子占據的不同的挑選方式

$$\frac{g_\lambda!}{a_\lambda!(g_\lambda-a_\lambda)!}$$

$$W_{FD}(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - a_\lambda)!}$$

$$W_{FD}(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - a_\lambda)!}$$

Stirling Approximation

For x>>1

$$\ln(x!) \cong \int_1^x \ln x\,dx = x\ln x - x + 1$$

for large x, $-x+1 \cong -x$

$$\ln(x!) \cong x\ln x - x$$

- 設 $a_\lambda \gg 1, g_\lambda \gg 1$

$$\ln W_{FD} \approx \sum_\lambda \{ g_\lambda \ln g_\lambda - a_\lambda \ln a_\lambda - (g_\lambda - a_\lambda)\ln(g_\lambda - a_\lambda)\}$$

當$\{a_\lambda\}$改變$\{da_\lambda\}$時，由上式得$d\ln W_{FD} \approx \sum_\lambda \{\ln \frac{g_\lambda - a_\lambda}{a_\lambda}\} da_\lambda = 0$

- 上式中的$\{da_\lambda\}$並不都是獨立的，必須滿足

$$dN = \sum_\lambda da_\lambda = 0 \qquad dE = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda da_\lambda = 0$$

$$\sum_\lambda \frac{\omega_\lambda}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda}+1} = N \qquad \sum_\lambda \frac{\varepsilon_\lambda \omega_\lambda}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda}+1} = E$$

$$\sum_\lambda \{\ln \frac{g_\lambda - a_\lambda}{a_\lambda} - \alpha - \beta\varepsilon_\lambda\} da_\lambda = 0$$

Lagrange

$$\frac{g_\lambda - a_\lambda}{a_\lambda} = e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda}$$

$$\tilde{a}_\lambda = \bar{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda}+1}$$

缺點

Stirling Approximation假設$a_\lambda \gg 1, g_\lambda \gg 1$
但實際物理系統的a_λ和g_λ可能並不是大數。

巨正則系綜

- 理想費米氣體的巨配分函數 $\ln \Xi = \sum_{\lambda} g_{\lambda} \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_{\lambda}})$
- 由**巨正則系綜(grand canonical ensemble)條件**推導出的配分函數
- 配分函數(partition function):系綜所有粒子在各個能階(系統按同能量加總)依照最大機率分布對系綜的描述
- 系綜(ensemble):性質相同,各自處於某一微觀態的大量系統的集合　(系統(機率)→系綜(有序))
- 利用巨正則系綜亦可直接利用巨配分函數推導出費米(波色)分布,可以直接求系綜的平均分布等於最大機率分布,無須假設 $a_{\lambda} \gg 1$

巨正則系綜

1. 等機率原理
平衡狀態下系統中每個狀態(states)出現的機率都相同

2. 微正則系綜 (系統嚴格孤立)

$$\rho_s = \begin{cases} C & , E_s = E \\ 0 & , E_s \neq E \end{cases}$$

$$C = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}$$

1. 正則系綜(系統與大熱源平衡)

$$\rho_s = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_s} \qquad Z_N = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

2. 巨正則系綜(系統與大粒子/熱源平衡)

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

$$\Xi = \sum_0^{\infty} e^{-\alpha N} \left(\sum_s e^{-\beta E_s} \right)$$

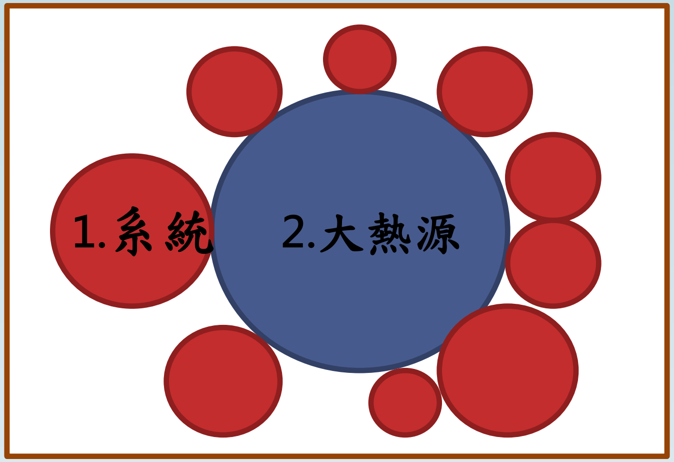
Micro canonical ensemble → Canonical ensemble → Grand canonical ensemble

- 微正則系綜
  - 微觀:E, V, N 固定
  - 巨觀:E, V, N 特徵函數
- 正則系綜
  - 微觀:T, V, N 固定
  - 巨觀:T, V, N特徵函數
- 巨正則系綜
  - 微觀:T, V, μ 固定
  - 巨觀:T, V, μ特徵函數

正則系綜

* 能量為變量, 大熱源提供固定溫度T
* 粒子數, 體積 固定不變
* 機率

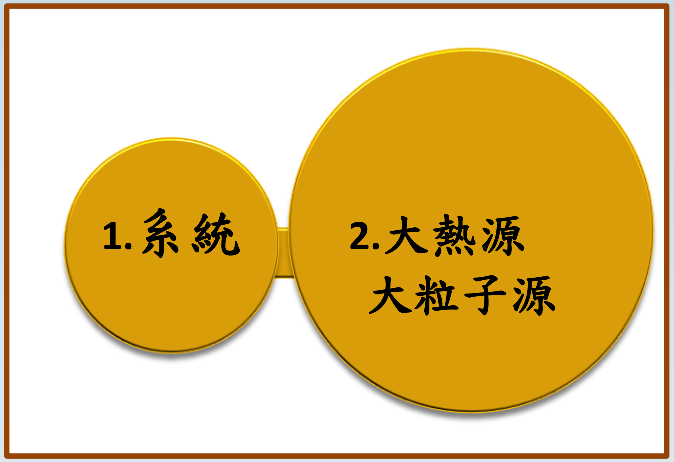
$$\rho_{1s}(E_1) = \frac{\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}$$



巨正則系綜

* 能量,粒子數為變量
* 大熱源(粒子源)提供固定溫度T與化學式μ
* 體積 固定不變
* 機率

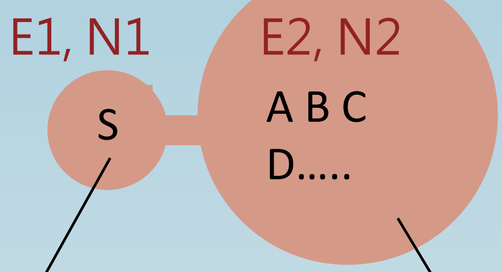
$$\rho_{1s}(N_1, E_1) = \frac{\Omega_2(N - N_1, E - E_1)}{\Omega(N, E)}$$



巨正則系綜

$$\rho_{1s}(N_1, E_1) = \frac{\Omega_2(N - N_1, E - E_1)}{\Omega(N, E)}$$

E2=E-E1
N2=N-N1



$\rho_{1s}(N_1, E_1)$ 系統出現的機率

$\Omega_2(N - N_1, E - E_1)$ 大熱源的 states 數量

$\Omega(N, E)$ N個粒子在能量E條件下的 states 數量

考慮熱源與單一系統的機率：
假設該系統1內所有的粒子
皆在某個 s state

$$\rho_{1s}(N_1, E_1) = \frac{\text{1在 S state 條件排列組合總數}}{\text{所有排列組合}} = \frac{\text{1} \times \text{2 內 states 的數量}}{\text{N 個粒子在能量 E 所可能有的 states}}$$

巨正則系綜

$$\rho_{1s}(N_1, E_1) = \frac{\Omega_2(N - N_1, E - E_1)}{\Omega(N, E)}$$

$$= \frac{1}{\Omega(N, E)} \exp\{\boxed{\ln \Omega_2 (N - N1, E - E1)}\}$$

$$\ln \Omega_2 (N - N1, E - E1)$$

$$\approx \ln \Omega_2 (N, E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial N}\right) N1 - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial E}\right) E1$$

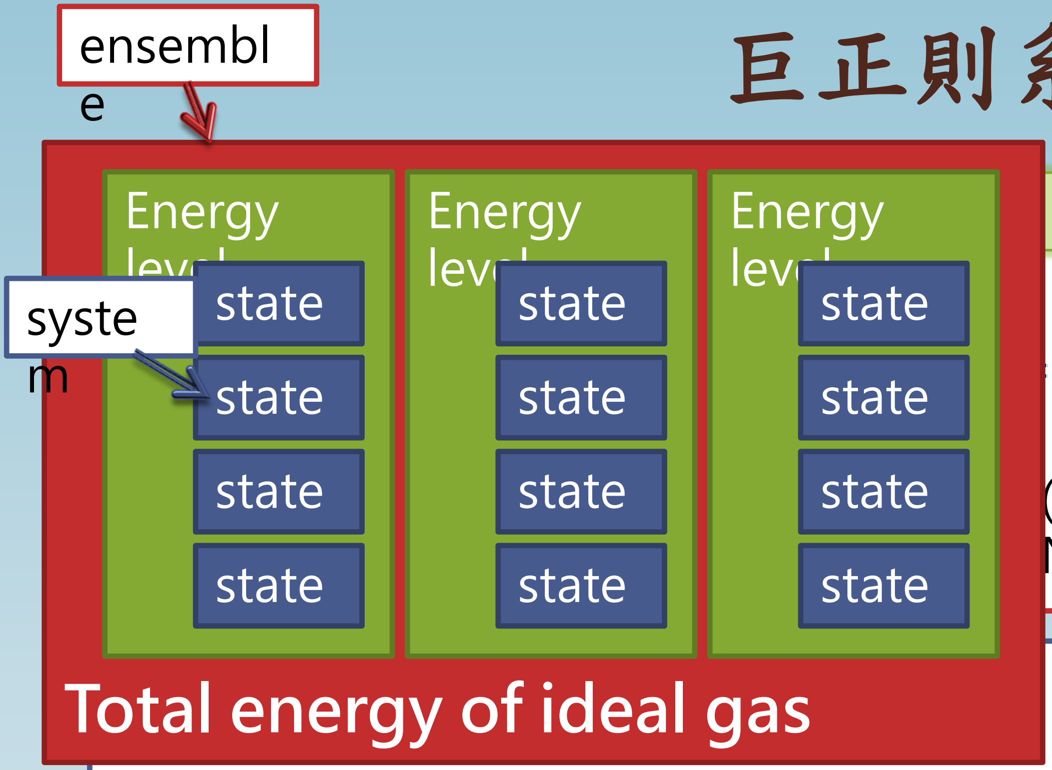
$$\alpha = \frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial N} \qquad \beta = \frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial E}$$

正則系統 $\rho_{1s}(E_1) = \dfrac{\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}$

- $\dfrac{E1}{E} \ll 1 \;\rightarrow\; \Omega_2(E - E1) \sim (E - E1)^M$
- $(E - E1)^M = e^{\ln (E-E1)^M} = e^{M\ln(E-E1)}$
- $\ln(E - E1) = \ln E \left(1 - \dfrac{E1}{E}\right)$
  $$= \ln E - \frac{E1}{E} - \frac{1}{2}\left(\frac{E1}{E}\right)^2 - \cdots$$
- $\ln \Omega_2 (E - E1) \approx$
  $$\ln \Omega_2 (E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2 (E)}{\partial E}\right) E1$$

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \qquad \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} \rho_{N_s} = 1 \qquad \Xi = \sum_{0}^{\infty} e^{-\alpha N} \left(\sum_{s} e^{-\beta E_{Ns}}\right)$$

巨正則系綜



所有粒子加總

所有狀態加總

1

$$\Xi = \sum_{0}^{\infty} e^{-\alpha N}\left(\sum_{s} e^{-\beta E_{Ns}}\right)$$

(T)系綜機率總和為1,

N,E 的函數

$$\Xi = \sum_{0}^{\infty} e^{-\alpha N}\left(\sum_{s} e^{-\beta E_{Ns}}\right) = \sum_{N}^{\infty}\sum_{E_N}\sum_{s}{}' e^{-\alpha N-\beta E_{Ns}}$$

總粒子數N,特定能階E_N的量子態總數s 加總

排列組合是用相同能階去計算→分列出E_N

$$\Xi_{FD} = \sum_{N}^{\infty}\sum_{E_N}\sum_{s}{}' W(a_\lambda)_{FD}\, e^{-\alpha\sum_\lambda a_\lambda-\beta\sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda} \qquad N = \sum_{\lambda} a_\lambda \qquad E_N = \sum_{\lambda} a_\lambda \varepsilon_\lambda$$

巨正則系綜

將排列組合的級數乘積展開提出,定義巨分配函數

$$\Xi_{FD} = \sum_{\lambda} W(a_\lambda)_{FD}\, e^{-\sum_\lambda(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}$$

$$\Xi_{FD} = \sum_{a_1}\sum_{a_2}\cdots\sum_{a_\lambda}\cdots\left[W_1 e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_1)a_1}\right] \times \left[W_1 e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_1)a_1}\right] \times \ldots \left[W_1 e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}\right]$$

$$= \prod_{\lambda}\sum_{a_\lambda} W_{\lambda FD}\, e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda} = \prod_{\lambda}\Xi_\lambda$$

理想費米氣體與玻色氣體的排列組合形式

$$W(a_\lambda)_{FD} = \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - a_\lambda)!}$$

$$W(a_\lambda)_{BE} = \frac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - 1)!}$$

$$W(a_\lambda)_{FD} = \prod_{\lambda} W_{\lambda_{FD}} = \prod_{\lambda}\frac{g_\lambda!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - a_\lambda)!}$$

$$\Xi_\lambda = \sum_{a_\lambda=0}^{g_\lambda}\frac{g_\lambda!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - a_\lambda)!}e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}$$

理想費米氣體的巨配分函數

$$\ln\Xi = \sum_{\lambda} g_\lambda \ln\left(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)$$

巨正則系綜條件下(定溫,定化學勢),各能階的機率分布

參數 α, β

- "正則系綜"計算具體物質系統與實驗值比較,可得β
- β 為排列數(大熱源的排列數)對能量的偏微→只需考慮能量的變數

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega_2(N,E)}{\partial E}$$

β 由熱源提供的能量平衡(定溫)有關, 與單一系統性質無關, 若有兩個不同的系統接觸相同熱源, β是相同的參數 → β(T)

- "巨正則系綜"之熱力學基本公式比較,可得α
- α 為排列數(大熱源的排列數)對粒子數的偏微→需考慮粒子(與粒子造成的能量交換)的變數

$$\alpha = \frac{\partial \ln \Omega_2(N,E)}{\partial N}$$

α 由大粒子源(熱源)提供的化學勢,提供包含熱與粒子的平衡, 兩個系統應有相同的α→ α(T,μ)

β：由正則系綜推導
理想單原子理想氣體並與實驗值比較

$$\rho_s = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_s} \qquad Z_N = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

熱力學公式中與β(能量)相關的變數 **平均內能, 外界作用力**

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N = \boxed{-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{3}{2}NkT}$$

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = \frac{NkT}{}$$

外界作用力(體積, 電場, 磁場)

一般理想氣體的推導只需考慮體積

Z_N正則配分函數 (N個粒子系統)

Z 為子配分函數

Z^N

n N!

N

$$\boxed{Z = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

此為理想氣體粒子分子適用的配分函數

α:由巨正則系綜推導
熱力學基本公式

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \qquad \Xi = \sum_{0}^{\infty} e^{-\alpha N} \left(\sum_{s} e^{-\beta E_s}\right)$$

$$\bar{N} = \sum_{N}\sum_{s} N\rho_s = \frac{1}{\Xi}\sum_{N}\sum_{s} N e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi$$

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi$$

熱力學基本公式 $\dfrac{d\bar{E} - PdV}{T} = dS + \dfrac{\mu}{T} d\bar{N}$

$$\beta = \frac{1}{kT} \qquad \frac{1}{T} = k\beta$$

$$\beta(d\bar{E} - PdV) = d\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi\right) + \alpha d\bar{N}$$

$$k\beta(d\bar{E} - PdV) = kd\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi\right) \boxed{+ k\alpha d\bar{N}}$$

$$\frac{\mu}{T} = k\alpha$$

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{\mu}{kT}}$$

α:由巨正則系綜 推導熱力學基本公式

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi$$

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi$$

$$\beta(d\bar{E} - PdV)$$

$$\beta d\bar{E} = \beta d\left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi\right) = -d\left(\beta\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi\right) + \frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi \, d\beta$$

$$-\beta PdV = -\beta\left(\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi\right) dV = -\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi \, dV$$

$$\ln \Xi$$

$$+\left(\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi\right) d\alpha - \left(\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi\right) d\alpha$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi\right) d\alpha = -d\left(\alpha\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi\right) + \alpha d\left(\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi\right)$$

$$\beta(d\bar{E} - PdV) = d\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi\right) + \alpha d\bar{N}$$

自由運動粒子動能

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_1^{\ 2} + n_2^{\ 2} + n_3^{\ 2})$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} \quad \Rightarrow \quad Z = \int \frac{d\omega}{h^3} e^{-\beta\varepsilon}$$

量子化

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^{\ 2} + p_y^{\ 2} + p_z^{\ 2})$$

$$d\omega = dx\,dy\,dx\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

$$Z = \frac{V}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^{\ 2}}\,dp_x\right]^3$$

$$= \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$$