Στατιστικές κατανομές στην κλασσική και κβαντική μηχανική

Κατανομή Maxwell - Boltzmann

Η στατιστική μηχανική αποτελεί την εφαρμογή των φυσικών νόμων σε μεγάλο αριθμό σωματιδίων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση μας ενδιαφέρει η κατανομή ταχυτήτων των ηλεκτρονίων του αερίου που υπέθεσαν οι Drude και Lorentz ότι άγει το ηλεκτρικό ρεύμα στα μέταλλα. Η λύση της στατιστικής μηχανικής είναι ακριβής για το μακροκανονικό και μικροκανονικό θερμοδυναμικό σύνολο και ακριβής στο θερμοδυναμικό όριο για το κανονικό[1]. Μπορούμε να φτάσουμε όμως στην κατανομή ταχυτήτων ενός αερίου μέσω μιας νοητικής λύσης (Feynman).

Έστω μια κυλινδρική στήλη αερίου που φτάνει σε πολύ μεγάλα ύψη, που όμως έχει παντού την ίδια θερμοκρασία. Πως μεταβάλλεται η πυκνότητα του αερίου με το ύψος; Έστω n ο αριθμός mole του αερίου σε όγκο V και πίεση P. Από τον νόμο των ιδανικών αερίων $P = (nN_A/V)(k_BT)$, όπου N_A ο αριθμός Avogadro και k_B η σταθερά του Boltzmann, συμπεραίνουμε ότι η πίεση είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων ανά μονάδα όγκου, $N = nN_A/V$, εφόσον η θερμοκρασία είναι σταθερή.

Αν θεωρήσουμε ένα μικρό κυλινδρικό όγκο με διατομή $A = 1$ m^2 και πάχος dy σε ένα ύψος y. Η διαφορά πίεσης μεταξύ y και $y + dy$ οφείλεται στο βάρος των μορίων $NmgAdy$ (m η μάζα κάθε μορίου) στον στοιχειώδη όγκο:

$$P_{y+dy} - P_y = dP = -mg\,N\,dy \quad .$$

Εφόσον η πίεση εξαρτάται μόνο από το N η παράγωγος είναι

$$dP = k_B T\, dN \quad .$$

Επομένως

$$\begin{gathered} k_B T\, dN = -mg\,N\,dy \Rightarrow \\ \frac{dN}{N} = -\frac{mg}{k_B T}dy \Rightarrow \\ \int_{N_o}^{N} \frac{dN}{N} = -\frac{mg}{k_B T}\int_0^y dy \Rightarrow \\ N = N_o e^{-E_p/k_B T} \end{gathered}$$

με N_o η τιμή του N για $y = 0$, και E_p η δυναμική ενέργεια. Αυτή η σχέση ισχύει για οποιοδήποτε δυναμικό πεδίο – όχι μόνο βαρυτικό. Αν κάποια χρονική στιγμή ένας αριθμός μορίων έχει μια δεδομένη τιμή δυναμικής ενέργειας, μια άλλη χρονική στιγμή ο αριθμός μορίων με αυτήν την τιμή δυναμικής ενέργειας θα είναι ίδιος. (Η δυναμική ενέργεια ενός σωματιδίου που κινείται σε συντηρητικό πεδίο μεταβάλλεται αλλά η συνολική ενέργεια – κινητική και δυναμική – διατηρείται.) Οπότε το παραπάνω αποτέλεσμα εκφράζει το ποσοστό των σωματιδιών με συγκεκριμένη τιμή E για την συνολική ενέργεια, δηλ.

$$N = N_o e^{-E/k_B T} \quad .$$

Αυτή η σχέση είναι γνωστή ως *στατιστική κατανομή της ενέργειας Maxwell – Boltzmann*.

Ποιο είναι το ποσοστό των σωματιδίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από κάποια τιμή της ενέργειας E_i; Μπορούμε να το υπολογίσουμε με την παραπάνω κατανομή:

$$\textit{ποσοστό}\left(E \geq E_i\right) = \frac{\int_{E_i}^{\infty} N_o e^{-E/k_B T}\, dE}{\int_0^{\infty} N_o e^{-E/k_B T}\, dE} = e^{-E_i/k_B T} \quad .$$

1 Το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο αναφέρεται σε απομονωμένο σύστημα (δεν ανταλλάσσει ενέργεια ή ύλη με το περιβάλλον του). Το κανονικό ανταλλάσσει ενέργεια αλλά όχι ύλη και το μακροκανονικό ανταλλάσσει και τα δύο.

Κατανομή Fermi – Dirac
Η κατανομή Maxwell – Boltzmann υποθέτει ότι η παρουσία ενός ή περισσότερων σωματιδίων σε κάποια ενεργειακή κατάσταση δεν εμποδίζει άλλα σωματίδια να καταλάβουν την ίδια κατάσταση. Αυτό είναι αδύνατο για ηλεκτρόνια σε έναν κρύσταλλο εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής· επομένως χρειάζεται μια νέα προσέγγιση. Αυτή η κατανομή μπορεί να αποδειχθεί με μεθόδους στατιστικής μηχανικής, εδώ όμως θα δείξουμε ότι η προτεινόμενη κατανομή ικανοποιεί την αρχή του Pauli.

Έστω ότι δύο σωματίδια με ενέργειες E_1 και E_2 συγκρούονται. Στην κατανομή Maxwell – Boltzmann μπορούν να αποκτήσουν οποιεσδήποτε ενέργειες E_3 και E_4, αλλά σε κατανομή που υπακούει στην αρχή του Pauli, η σύγκρουση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνον αν αυτές οι ενέργειες δεν είναι κατειλημμένες. Αν $F(E_i)$ είναι η πιθανότητα να είναι κατηλειμμένη η ενεργειακή κατάσταση E_i, τότε η πιθανότητα να είναι κατειλημμένες οι E_1 και E_2 είναι $F(E_1)F(E_2)$ και η πιθανότητα να είναι κενές οι E_3 και E_4 είναι $[1 – F(E_3)][1 – F(E_4)]$. Για να πραγματοποιηθεί η σύγκρουση θα πρέπει οι παραπάνω συνθήκες να ικανοποιούνται ταυτόχρονα, κι αν με c συμβολίσουμε μια σταθερά που περιέχει την πυκνότητα των σωματιδίων, την διατομή, την ταχύτητα, κ.τ.λ., τότε ο αριθμός των συγκρούσεων ανά δευτερόλεπτο είναι

$$f = c F(E_1) F(E_2)[1 - F(E_3)][1 - F(E_4)]$$

ενώ ο ρυθμός της αντίστροφης σύγκρουσης είναι

$$f' = c F(E_3) F(E_4)[1 - F(E_1)][1 - F(E_2)] \quad .$$

Στην ισορροπία οι δύο ρυθμοί θα πρέπει να είναι ίσοι

$$\left[\frac{1 - F(E_3)}{F(E_3)}\right]\left[\frac{1 - F(E_4)}{F(E_4)}\right] = \left[\frac{1 - F(E_1)}{F(E_2)}\right]\left[\frac{1 - F(E_2)}{F(E_2)}\right] \quad .$$

Επειδή η ενέργεια θα πρέπει να διατηρείται κατά την σύγκρουση, αν δ είναι η αύξηση της ενέργειας για το σωματίδιο με ενέργεια E_1 τότε τόση θα είναι κι η ενέργεια που χάνει το σωματίδιο με ενέργεια E_2, δηλ. , $E_3 = E_1 + \delta$ και $E_4 = E_2 – \delta$. Οπότε στην ισορροπία

$$\left[\frac{1 - F(E_1+\delta)}{F(E_1+\delta)}\right]\left[\frac{1 - F(E_2-\delta)}{F(E_2-\delta)}\right] = \left[\frac{1 - F(E_1)}{F(E_2)}\right]\left[\frac{1 - F(E_2)}{F(E_2)}\right] \quad .$$

Η παραπάνω σχέση ικανοποιείται από μια κατανομή

$$F(E_i) = \frac{1}{1 + Ce^{\beta E_i}} \quad ,$$

με C και β αυθαίρετες σταθερές. Για μεγάλες τιμές της ενέργειας E_i, ο δεύτερος όρος του παρανομαστή γίνεται πολύ μεγαλύτερος από την μονάδα και η παραπάνω κατανομή γίνεται η κατανομή Maxwell – Boltzmann με $\beta = 1/k_BT$. Επειδή το C είναι αυθαίρετο μπορούμε να επιλέξουμε $C = \exp(– E_F/k_BT)$ οπότε η κατανομή είναι

$$F(E_i) = \frac{1}{1 + \exp\left(\dfrac{E_i - E_f}{k_B T}\right)} \quad .$$

Αυτή ονομάζεται *κατανομή Fermi – Dirac* και η σταθερά E_F ονομάζεται *ενέργεια Fermi*. Εφαρμόζεται σε συμπυκνωμένα συστήματα που υπακούουν την απαγορευτική αρχή του Pauli.