

Kwantowy opis układu złożonego z dwóch i więcej jednakowych cząstek

- Funkcja stanu dla układu złożonego z dwóch jednakowych cząstek
- Podział cząstek na bozony i fermiony, zakaz Pauliego
- Wiązania chemiczne jonowe i kowalencyjne
- Kwantowe rozkłady statystyczne

Zagadnienie własne dla operatora Hamiltona dla dwóch nieoddziałujących cząstek

$$\hat{H}\psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2) \qquad \hat{H} = \hat{H}_1(x_1) + \hat{H}_2(x_2)$$

x_1 i x_2 oznaczają zespół współrzędnych przestrzennych oraz zmiennych spinowych m_{s1} , m_{s2} opisujących obie cząstki (m_s określa rzut spinu cząstki na oś OZ)

Można pokazać iż formalnie rozwiązanie zagadnienia własnego można zapisać w postaci

$$\psi_{\alpha\beta}(x_1, x_2) = \psi_{\alpha}(x_1)\psi_{\beta}(x_2) \qquad E = E_{\alpha} + E_{\beta}$$

gdzie $\hat{H}_1\psi_{\alpha}(x_1) = E_{\alpha}\psi_{\alpha}(x_1) \qquad \hat{H}_2\psi_{\beta}(x_2) = E_{\beta}\psi_{\beta}(x_2)$

α oraz β oznaczają zespół liczb kwantowych (w tym związanych z operatorem spinu) określających stan 1 i 2 cząstki odpowiednio

Symetria funkcji falowej układu złożonego z 2 jednakowych cząstek

Funkcja $\psi_{\alpha\beta}(x_1, x_2) = \psi_{\alpha}(x_1)\psi_{\beta}(x_2)$ nie może jednak opisywać dwóch **jednakowych** cząstek gdyż nie spełnia warunku ich **nierozróżnialności**. Określona za pomocą tej funkcji gęstość prawdopodobieństwa jednoczesnego znalezienia jednej z cząstek w punkcie wyznaczonym przez x_1 oraz drugiej cząstki w punkcie wyznaczonym przez x_2

$$|\psi_{\alpha\beta}(x_1, x_2)|^2 = |\psi_{\alpha}(x_1)|^2 |\psi_{\beta}(x_2)|^2$$

w ogólności będzie inna gdy dokonamy zamiany obu cząstek $x_1 \leftrightarrow x_2$. W celu spełnienia warunku by $|\psi_{\alpha\beta}(x_1, x_2)|^2 = |\psi_{\alpha\beta}(x_2, x_1)|^2$ można funkcje przyjąć w dwóch postaciach

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(x_1)\psi_{\beta}(x_2) - \psi_{\alpha}(x_2)\psi_{\beta}(x_1)]$$

$$\psi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(x_1)\psi_{\beta}(x_2) + \psi_{\alpha}(x_2)\psi_{\beta}(x_1)] \quad \text{gdy} \quad \beta \neq \alpha$$

$$\psi_S(x_1, x_2) = \psi_{\alpha}(x_1)\psi_{\alpha}(x_2) \quad \text{gdy} \quad \beta = \alpha$$

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) - \psi_\alpha(x_2)\psi_\beta(x_1)]$$

$$\psi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) + \psi_\alpha(x_2)\psi_\beta(x_1)] \quad \text{gdy} \quad \beta \neq \alpha$$

$$\psi_S(x_1, x_2) = \psi_\alpha(x_1)\psi_\alpha(x_2) \quad \text{gdy} \quad \beta = \alpha$$

Łatwo można sprawdzić iż

$$\psi_A(x_2, x_1) = -\psi_A(x_1, x_2) \quad \psi_S(x_2, x_1) = \psi_S(x_1, x_2)$$

$$\text{a zatem} \quad |\psi_{S(A)}(x_1, x_2)|^2 = |\psi_{S(A)}(x_2, x_1)|^2$$

W stanach określonych powyższymi funkcjami prawdopodobieństwo otrzymania konkretnej wartości w pomiarze dowolnej mierzalnej wielkości fizycznej nie zmienia się przy zamianie cząstek ze sobą. Funkcjami antysymetrycznymi $\psi_A(x_2, x_1)$ zmieniającymi znak przy zamianie cząstek opisujemy cząstki zwane fermionami. Funkcjami symetrycznymi $\psi_S(x_2, x_1)$ nie zmieniającymi znaku przy zamianie cząstek opisujemy cząstki zwane bozonami.

Bozony i fermiony

Bozonami są cząstki , dla których liczba s określająca długość wektora spinu $\hbar\sqrt{s(s+1)}$ przyjmuje wartości całkowite tzn. $s=0,1,2,3,\dots$

Są one opisane funkcją stanu symetryczną względem zamiany cząstek

Przykładem bozonu jest foton, a także jądro złożone z parzystej liczby nukleonów

Fermionami są cząstki , dla których liczba s określająca długość wektora spinu $\hbar\sqrt{s(s+1)}$ przyjmuje wartości połówkowe tzn. $s=1/2,3/2,5/2,\dots$

Są one opisane funkcją antysymetryczną względem zamiany cząstek

Fermionami są m.in. elektron, proton i neutron , a także jądra złożone z nieparzystej liczby nukleonów

Uzasadnienie i uogólnienie zakazu Pauliego

Dwa fermiony nie mogą znajdować się w tym samym stanie kwantowym (opisanym tym samym zestawem liczb kwantowych).

Warunek ten wynika z postaci funkcji antysymetrycznej

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) - \psi_\alpha(x_2)\psi_\beta(x_1)]$$

Funkcja ta znika tożsamościowo w przypadku gdy $\alpha = \beta$ a zatem nie jest możliwe by dwa fermiony znajdowały się w tym samym stanie kwantowym.

Dlatego w atomie nie możemy mieć dwóch elektronów znajdujących się w tym samym stanie opisanym przez ten sam zestaw liczb kwantowych.

Uogólniony zakaz Pauliego nie dotyczy bozonów, opisanych funkcjami symetrycznymi, które mogą znaleźć się w tym samym stanie kwantowym.

Podział funkcji stanu na część zależną od zmiennych przestrzennych i spinowych.

Gdy operator Hamiltona nie zależy jawnie od operatorów związanych ze spinem (zaniedbujemy m.in. sprzężenie spinowo-orbitalne) to funkcje opisującą stan układu 2 fermionów możemy przedstawić jako iloczyn funkcji zależnej od zmiennych przestrzennych i spinowych.

$$\psi_A(x_1, x_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(m_{s1}, m_{s2})$$

W celu spełnienia warunku antysymetryczności funkcji stanu trzeba przyjąć iż albo

a) Funkcja $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ jest antysymetryczna względem przestawienia cząstek czyli $\psi_A(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a funkcja $\chi(m_{s1}, m_{s2}) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \chi_S(m_{s1}, m_{s2})$ jest symetryczna względem przestawienia cząstek $\chi_S(m_{s2}, m_{s1}) = \chi_S(m_{s1}, m_{s2})$

b) Funkcja $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ jest symetryczna względem przestawienia cząstek czyli $\psi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a funkcja $\chi(m_{s1}, m_{s2}) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \chi_A(m_{s1}, m_{s2})$ jest antysymetryczna względem przestawienia cząstek $\chi_A(m_{s2}, m_{s1}) = -\chi_A(m_{s1}, m_{s2})$

Postać funkcji zależnej od zmiennych przestrzennych $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ wynika z

rozwiązania odpowiedniego równania Schrödingera z operatorem Hamiltona zależnym od zmiennych przestrzennych.

Stan singletowy i trypletowy

Gdy opisywanymi cząstkami są fermiony o $s_1=s_2=1/2$ ($m_{s1}=\pm 1/2$, $m_{s2}=\pm 1/2$) (czyli np. elektrony) to wyróżniamy 3 funkcje zależne od zmiennych spinowych $\chi_S(m_{s1}, m_{s2})$ spełniające warunek symetryczności oraz 1 funkcję $\chi_A(m_{s1}, m_{s2})$ spełniającą warunek antysymetryczności.

Elektrony opisane funkcją $\chi_A(m_{s1}, m_{s2})$ taką iż $\chi_A(m_{s2}, m_{s1}) = -\chi_A(m_{s1}, m_{s2})$ znajdują się w stanie singletowym przy czym wówczas funkcja falowa zależna od zmiennych przestrzennych opisująca takie cząstki jest symetryczna względem zamiany współrzędnych tych cząstek $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

W takim stanie mówimy w uproszczeniu iż spiny obu cząstek są antyrównoległe do siebie, a kwadrat spinu układu jest równy $\hbar^2 s(s+1) = 0$ ($s=s_1-s_2=0$).

Elektrony opisane funkcją $\chi_S(m_{s1}, m_{s2})$ taką iż $\chi_S(m_{s2}, m_{s1}) = \chi_S(m_{s1}, m_{s2})$ znajdują się w stanie trypletowym przy czym funkcja falowa zależna od zmiennych przestrzennych opisująca takie cząstki jest antysymetryczna względem zamiany współrzędnych tych cząstek $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

W takim stanie mówimy w uproszczeniu iż spiny obu cząstek są równoległe do siebie, a kwadrat spinu jest równy $\hbar^2 s(s+1) = 2\hbar^2$ ($s=s_1+s_2=1$). Trzy funkcje odpowiadające stanowi trypletowemu różnią się rzutem spinu na oś Oz, które może być równe $-\hbar, 0, \hbar$

Funkcja falowa zależna od zmiennych przestrzennych identycznych cząstek znajdujących się w stanie trypletowym jest inna niż funkcja falowa cząstek znajdujących się w stanie singletowym, co powoduje to iż prawdopodobieństwo znalezienia się obok siebie 2 cząstek jest inne gdy znajdują się one w stanie trypletowym niż w przypadku gdy znajdują się one w stanie singletowym.

Można pokazać (dodatek 1) iż w stanie trypletowym cząstki unikają przebywania w odległości bliskiej siebie, zaś w stanie singletowym cząstki preferują pozostawanie w bliskiej odległości od siebie. Oddziaływanie prowadzące do opisywanych efektów zależne od względnego ustawienia spinów obu cząstek nazywamy oddziaływaniem wymiennym.

Gdy od ustawienia względem siebie obu cząstek zależy energia potencjalna oddziaływania cząstek ze sobą lub z innymi obiektami to energia układu może zależeć od tego czy układ znajduje się w stanie trypletowym czy singletowym

Oddziaływanie wymienne-zależność energii układu od konfiguracji spinowej

- 1) Oddziaływanie wymienne w układzie złożonym z dwóch identycznych fermionów obdarzonych ładunkiem elektrycznym (np. elektronów) oddziałujących ze sobą elektrostatycznie powoduje uzależnienie energii układu od ustawienia spinów obu fermionów nawet wówczas gdy operator Hamiltona nie zależy od operatorów spinowych. W szczególności np. z tego iż w stanie trypletowym fermiony znajdują się w dalszej odległości od siebie niż w stanie singletowym wynika iż dodatnia średnia energia ich wzajemnego oddziaływania elektrostatycznego jest większa w stanie singletowym niż trypletowym, dlatego energia układu w stanie trypletowym jest niższa niż w stanie singletowym. Dlatego dwa elektrony unikają zajmowania stanów w których ich spiny są antyrównoległe do siebie (gdy nie ma innych zewnętrznych czynników, które energetycznie preferują taki stan) .
- 2) Regułę Hunda (zapełniania kolejnych stanów w atomach wieloelektronowych) związaną z ustawieniem względem siebie spinów elektronów można wyjaśnić istnieniem oddziaływań wymiennych prowadzących do wystąpienia różnicy energii stanów o innym ustawieniu spinów i dążeniem układu do zajmowania stanu o najniższej energii.
- 3) Oddziaływanie wymienne jest odpowiedzialne za powstawanie wiązań w przypadku znacznej ilości cząsteczek, z tym że istnienie oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy elektronami i jądrami może prowadzić do tego iż elektrony tworzące wiązanie znajdują się w stanie singletowym a nie trypletowym, gdyż energia stanu singletowego jest niższa niż trypletowego (sytuacja taka występuje w cząsteczce wodoru).

Cząsteczki, ciecze, ciała stałe, kryształy

- Cząsteczki mogą powstać w wyniku połączenia atomów wówczas gdy energia powstałego układu jest niższa od energii izolowanych atomów.
- Oddziaływania pomiędzy atomami i cząsteczkami mogą prowadzić także do powstania układu złożonego z bardzo wielu atomów: cieczy i ciał stałych.
- Uporządkowanie atomów czy też cząsteczek powstaje przy tym zawsze tylko wówczas gdy zmniejszenie energii układu związane z powstaniem uporządkowania atomów czy cząsteczek będzie odpowiednio duże w stosunku do średniej energii związanej z ruchem postępowym, rotacyjnym i oscylacyjnym atomów (cząsteczek) rosnącej ze wzrostem temperatury układu.
- W cieczech oddziaływania między atomami i cząsteczkami prowadzą do tworzenia nietrwałych stale zmieniających się wiązań między cząsteczkami lub atomami. Ciecz charakteryzuje się małą w stosunku do gazów ściśliwością oraz brakiem występowania sprężystości postaci występującej w ciałach stałych.
- W ciałach stałych wiązania między atomami są trwalsze i układ charakteryzuje się sprężystością postaci.
- Gdy atomy w ciele stałym są regularnie rozmieszczone w przestrzeni to tworzą one kryształ, w innym przypadku gdy uporządkowanie dotyczy tylko najbliższych sąsiadów (jak w przypadku cieczy) mamy do czynienia z ciałem bezpostaciowym (np. sadza).
- Zwykle ciała stałe mają postać polikrystaliczną i składają się z bardzo wielu małych przypadkowo ułożonych względem siebie kryształów

Wybrane typy oddziaływań pomiędzy atomami i cząsteczkami prowadzących do powstania cząsteczek i ciał stałych

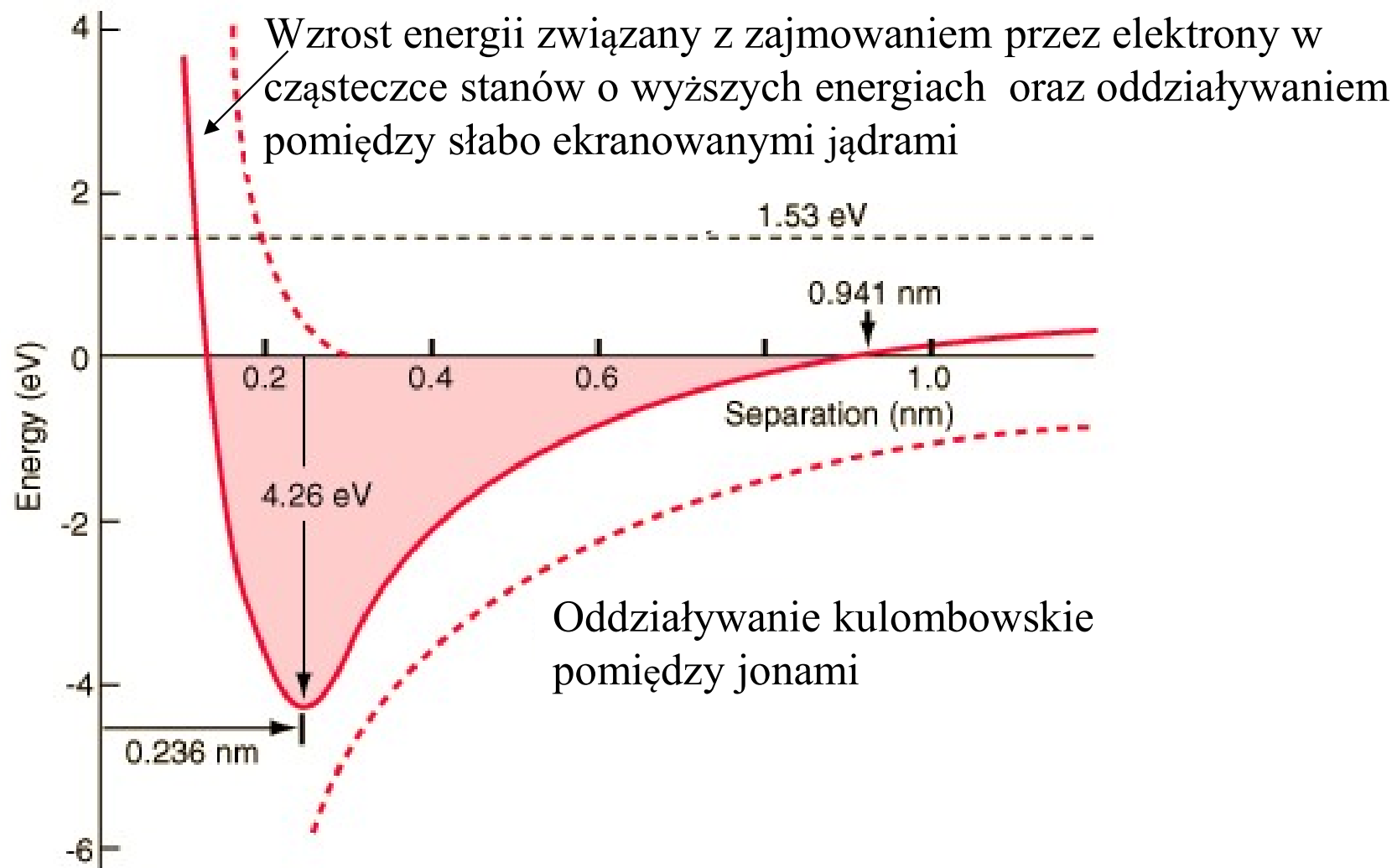
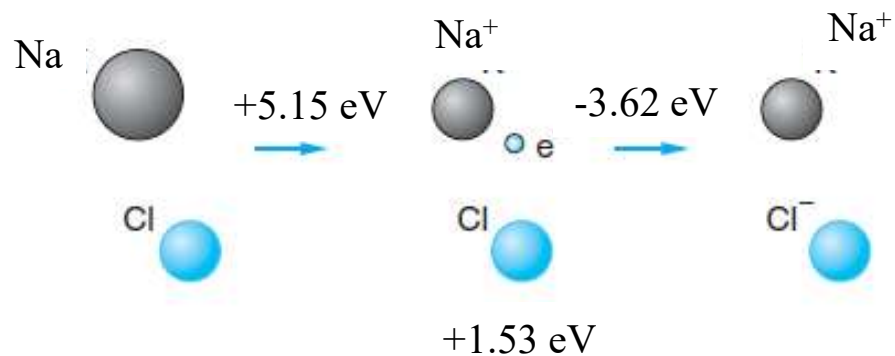


Wiązanie jonowe- silne oddziaływanie występuje głównie pomiędzy atomami z pierwszej grupy układu okresowego (atomy o małej energii jonizacji zawierające 1 elektron na ostatniej powłoce np. Na) i przedostatniej VII (atomy o dużym powinowactwie elektronowym, którym do zapełnienia powłoki brakuje 1 elektronu np. Cl). Jest ono odpowiedzialne np. za powstanie cząsteczek i kryształów soli kuchennej NaCl.

Powstaniu wiązania towarzyszy odłączenie elektronu od jednego atomu i przyłączenie do drugiego atomu

Powstające w ten sposób dwa jony o przeciwnych ładunkach nawzajem się przyciągają tak iż przy pewnej odległości między nimi ujemna energia oddziaływania elektrostatycznego staje się na tyle duża iż powstanie cząsteczki jest energetycznie korzystne. Zbyt duże zmniejszanie odległości między atomami nie jest korzystne z uwagi na m.in. na zakaz Pauliego wymuszający zajmowanie przez elektrony wyższych stanów energetycznych i wzrost oddziaływania odpychającego niezbyt dobrze ekranowanych przez elektrony jąder

Kąt między sąsiednimi wiązaniami może być dowolny.

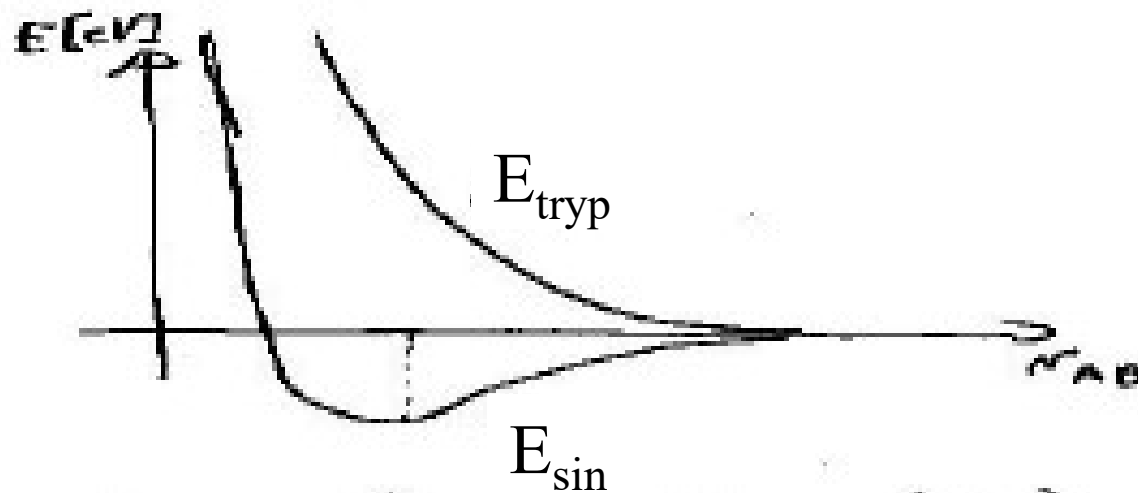


Wiązanie kowalencyjne – jedno z najsilniejszych wiązań. Za jego powstanie odpowiada oddziaływanie wymienne. W jego tworzeniu biorą udział dwa elektrony walencyjne o przeciwnie ustawionych względem siebie spinach (będące w stanie singletowym) pochodzące z obu atomów wiążących się w cząsteczkę.

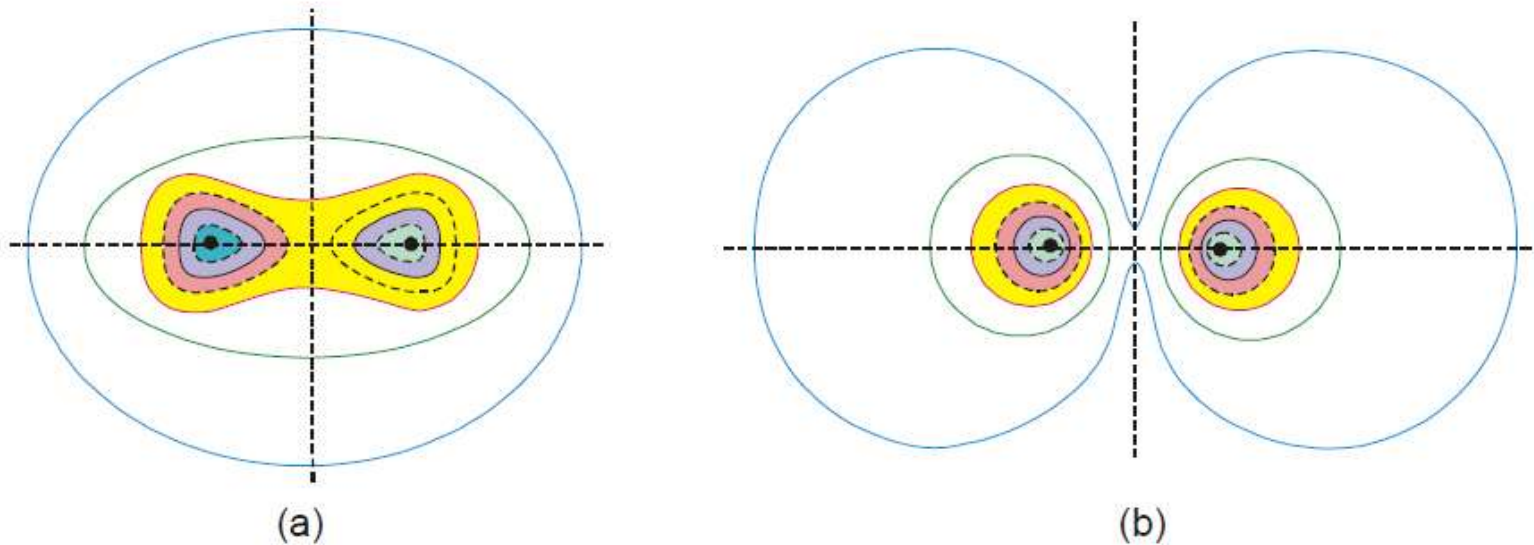
Prowadzi np. do powstania cząsteczki wodoru H_2 o energii wiązania rzędu 4,5 eV.

W stanie singletowym (o niższej energii E_{sin}), w H_2 energia atomów ulega obniżeniu przy zbliżaniu ich do siebie do pewnej odległości między atomami r_{AB} równej około 0,07 nm odpowiadającej odległości między atomami w cząsteczce dla której osiąga ona minimum. Dalsze zmniejszanie odległości prowadzi do wzrostu energii.

W stanie trypletowym (o wyższej energii E_{tryp}) w którym spiny obu elektronów są ustawione równolegle do siebie, energia atomów ulega podwyższeniu przy zbliżaniu ich do siebie i minimum energii nie występuje. Żeby cząstka mogła powstać stan ten nie może być obsadzony przez elektrony.



Stan singletowy o energii E_{sin} w cząsteczce wodoru jest tzw. stanem wiążącym. Stan trypletowy o energii E_{tryp} w cząsteczce wodoru jest tzw. stanem antywiążącym. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronów pomiędzy jądrami jest większa w stanie wiążącym (a) niż antywiążącym (b). W tym położeniu elektrony doświadczają silnego oddziaływania przyciągającego od obydwu jąder co prowadzi do obniżenia energii układu pomimo wzrostu energii związanej z ich elektrostatycznym odpychaniem.



W przypadku wodoru wszystkie elektrony walencyjne obu atomów mogą znaleźć się w stanie wiążącym o niższej energii w związku z czym utworzenie cząsteczki jest energetycznie korzystne. W przypadku helu pozostałe 2 z 4 elektronów muszą zająć miejsce w stanie antywiążącym o wyższej energii na skutek czego sumarycznie energia cząsteczki helu nie byłaby niższa od energii 2 atomów helu i tworzenie wiązania kowalencyjnego między atomami helu nie zachodzi.

Cechy wiązania kowalencyjnego

- 1) Liczba wiązań jakie może utworzyć atom z innymi atomami jest w zasadzie równa różnicy ilości elektronów walencyjnych w atomie o przeciwnych orientacjach rzutu spinu na wyróżnioną oś
- 2) Niekiedy korzystna energetycznie jest zmiana konfiguracji atomu jeżeli zmiana ta pozwala na utworzenie wiązania np. konfiguracją podstawową atomu węgla jest $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$.
W tworzeniu wiązania przy powyższej konfiguracji mogą uczestniczyć tylko dwa elektrony z podpowłoki p o jednakowym rzucie spinu na oś Oz , gdyż na podpowłoczce s mamy parę elektronów o przeciwnych spinach. Tymczasem w celu utworzenia wiązania następuje przejście jednego elektronu z podpowłoki s na p . Wówczas wszystkie elektrony walencyjne mają jednakowy rzut spinu na oś Oz i mogą tworzyć wiązania. Tworząc wiązanie znajdują się one na tak zwanych orbitalach zhybrydyzowanych sp^3 będących kombinacjami liniowymi trzech orbitali typu p i orbitala typu s .
- 3) W przypadku gdy w tworzeniu wiązania biorą udział elektrony o $l \neq 0$ wiązanie te charakteryzują się kierunkowością ze względu na brak symetrii sferycznej funkcji falowej. Sąsiednie wiązania tworzą ze sobą ściśle określone kąty.
- 4) W czystej postaci wiązanie kowalencyjne występuje między atomami jednakowych pierwiastków, w innych przypadkach ma częściowo charakter jonowy.

Elementy fizyki statystycznej

Fizyka statystyczna zajmuje się badaniem układów złożonych z bardzo wielu obiektów (cząstek). Przy pomocy metod fizyki statystycznej można uzyskać informacje o średnich wartościach mikroskopowych wielkości fizycznych (takich jak położenie, pęd, energia kinetyczna) charakteryzujących stan poszczególnych cząstek, i uzależnić od nich wielkości makroskopowe charakteryzujące stan całego układu takie jak np. jego energia wewnętrzna, ciśnienie, temperatura.

Praktyczny pomiar wielkości mikroskopowych dla wszystkich cząstek nie jest możliwy z uwagi m.in. na ogromną ilość cząstek wchodzących w skład układu. Mechanika kwantowa narzuca dodatkowe ograniczenia na pomiar mikroskopowych wielkości fizycznych na skutek zasady nieoznaczoności.

Podstawowe pojęcia fizyki statystycznej

Stan mikroskopowy (mikrostan) – stan układu opisany poprzez podanie maksymalnej informacji o stanie w jakim znajduje się każda z cząstek układu.

W fizyce klasycznej do jego scharakteryzowania niezbędne jest podanie informacji o położeniach i pędach wszystkich cząstek układu.

W mechanice kwantowej określa się go poprzez podanie wartości własnych wszystkich komutujących ze sobą operatorów wielkości fizycznych (które można jednocześnie zmierzyć), przy pomocy których można opisać stan w jakim znajdują się cząstki. Dla cząstek swobodnych nieoddziałujących ze sobą mogą to być składowe wektora pędu oraz rzut spinu na oś Oz .

Stan makroskopowy (makrostan) – stan układu określony poprzez podanie wartości wszystkich parametrów makroskopowych charakteryzujących stan układu. Jednemu stanowi makroskopowemu może odpowiadać wiele stanów mikroskopowych.

Pomiar wielkości makroskopowych

W pomiarze wielkości makroskopowej X mierzymy zawsze wielkości uśrednione po pewnym przedziale czasu T , przy czym czas T jest na tyle długi że wynik w stanie stacjonarnym w zasadzie nie zależy od tego czasu

$$\langle X \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T X(Q(t)) dt$$

W fizyce statystycznej zakłada się że średnią po czasie można zastąpić przez średnią po możliwych stanach mikroskopowych Q w jakich może znajdować się układ.

$$\langle X \rangle = \sum_Q P(Q) X(Q)$$

$P(Q)$ - prawdopodobieństwo tego iż układ znajduje się w stanie mikroskopowym Q

$X(Q)$ –wartość zmiennej X w Q -tym stanie mikroskopowym

Wielkości $P(Q)$ są określone przez rozkłady statystyczne opisujące zbiór obiektów (cząstek) wchodzących w skład układu

Rozkład kanoniczny

Opisuje układy o stałej liczbie **rozzróżnialnych** cząstek **mogące wymieniać energię z otoczeniem (rozkład klasyczny)**.

Prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanach mikroskopowych różniących się energią nie jest jednakowe. Prawdopodobieństwo iż układ znajdzie się w konkretnym stanie mikroskopowym Q o energii $E(Q) = \varepsilon$ jest opisane

rozkładem Boltzmanna i wynosi

$$P(Q(E = \varepsilon)) = \text{const} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}{\sum_Q \exp\left(\frac{-E(Q)}{k_B T}\right)} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon)}{\sum_Q \exp(-\beta E(Q))}$$

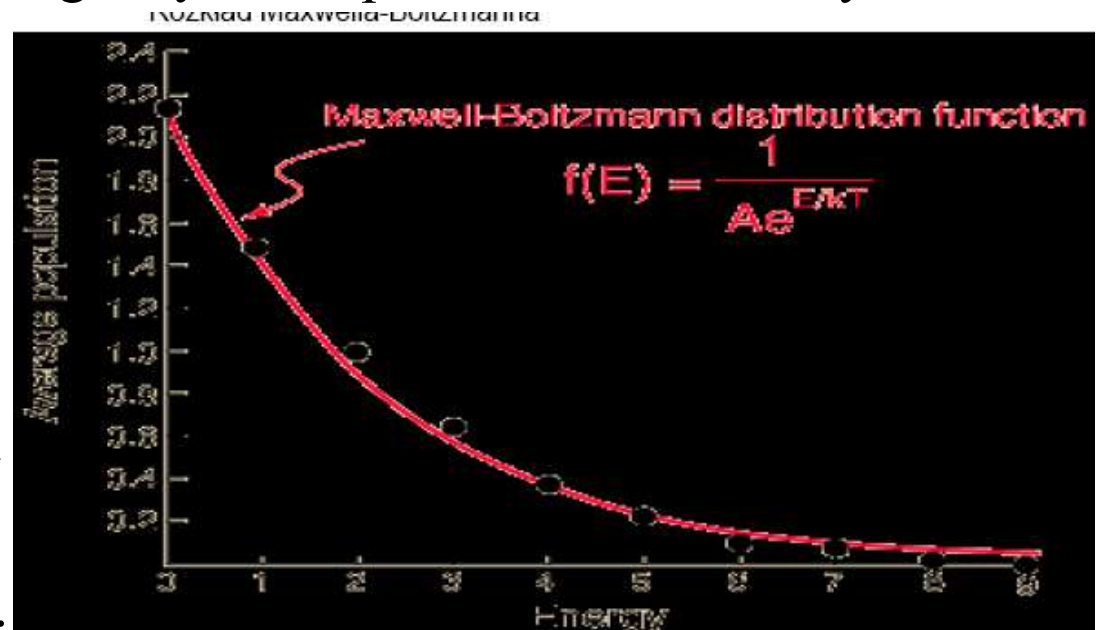
$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$
$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$$

-stała Boltzmann

Uwaga: Istnieje możliwość iż tej samej energii będzie odpowiadać kilka różnych stanów mikroskopowych.

Tym samym wzorem można opisać także prawdopodobieństwo tego iż cząstka wchodząca w skład układu złożonego z bezpośrednio nie oddziałujących cząstek będzie znajdować się w stanie Q o energii ε przy czym $E(Q)$ będzie oznaczać energie tej cząstki gdy układ znajduje się w stanie Q .

Liczba cząstek w stanie Q jest proporcjonalna do tego prawdopodobieństwa



Rozkład Fermiego-Diraca

Służy do opisu układów złożonych z **nierozróżnialnych jednakowych fermionów (rozkład kwantowy)**, dla których liczba s opisująca kwadrat spinu przyjmuje wielkości będące nieparzystymi wielokrotnościami liczby $\frac{1}{2}$, **mogących wymieniać energię z otoczeniem**.

Średnia ilość fermionów znajdujących się w i -tym stanie kwantowym o energii ε_i jest równa

$$N_i = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}} + 1} \stackrel{\text{ozn.}}{=} f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}} + 1} \quad (*)$$

Wielkość tą można traktować jako funkcję $f_{FD}(\varepsilon)$ energii cząstki $\varepsilon_i = \varepsilon$ i nazywać funkcją rozkładu Fermiego-Diraca. Wartość potencjału chemicznego μ można określić z warunku iż suma średnich ilości fermionów we wszystkich stanach kwantowych musi być równa liczbie fermionów N w układzie

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right) + 1}$$

Energję układu można określić jako

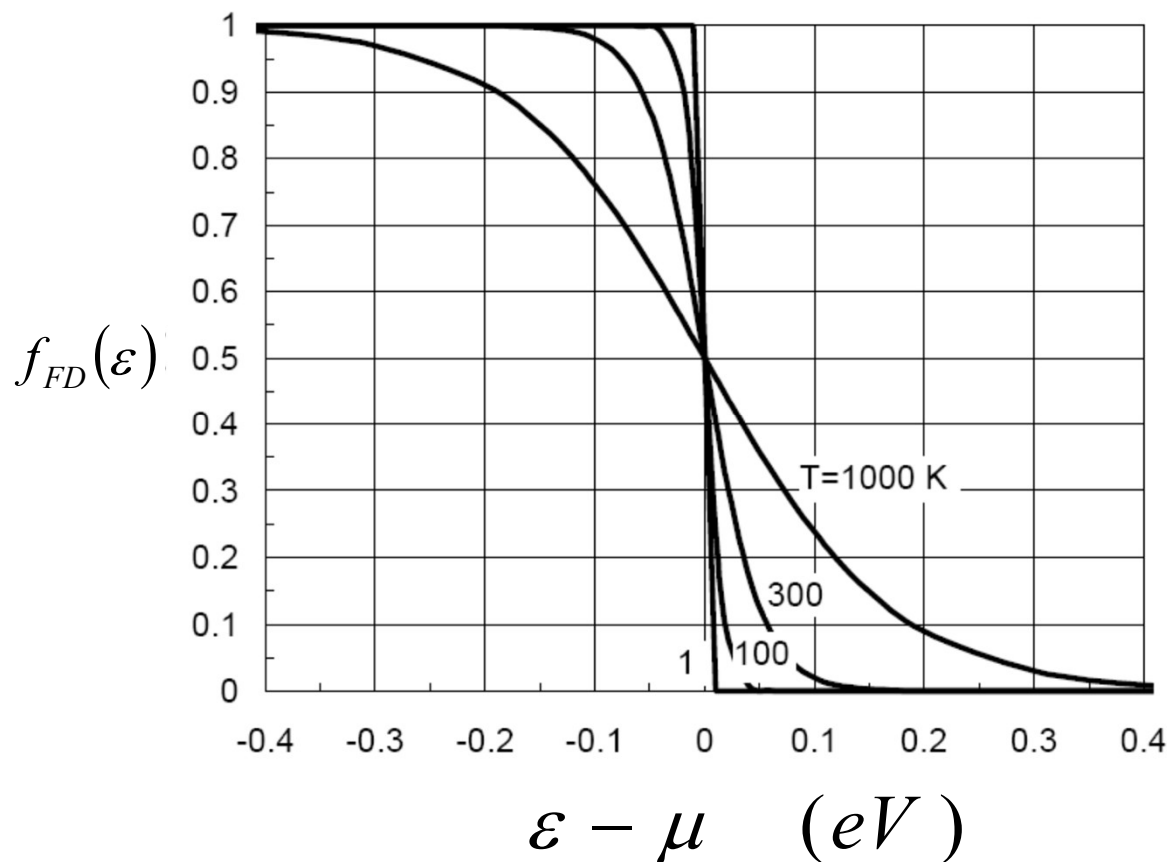
$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}} + 1}$$

Uwaga: Istnieje możliwość iż tej samej energii będzie odpowiadać kilka różnych stanów kwantowych. Ilość cząstek określona wzorem (*) opisuje każdy z tych stanów oddzielnie.

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Z uwagi na fakt iż N_i może przybierać wartości z zakresu $\langle 0,1 \rangle$ można traktować wielkość określoną powyżej jako prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego o energii ε_i przez fermion.

Prawdopodobieństwo wystąpienia stanu mikroskopowego określonego poprzez specyfikację podziału fermionów pomiędzy różne stany kwantowe można uzależnić od prawdopodobieństw wyrażonych powyższym wzorem.



W temperaturze $T=0$ K wszystkie stany kwantowe o energiach mniejszych od μ są obsadzone $N_i = 1$, a stany o energiach większych od μ są puste $N_i = 0$.

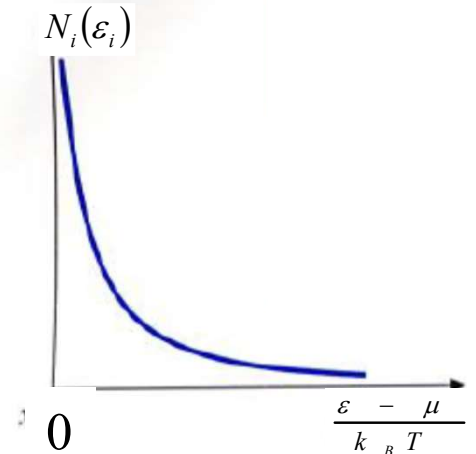
W temperaturach wyższych rozkład Fermiego-Diraca ulega rozmyciu, a wartość potencjału chemicznego μ określanego w przypadku gazu elektronowego mianem energii Fermiego zwykle nieznacznie obniża się.
Zawsze $f_{FD}(\varepsilon = \mu) = \frac{1}{2}$

Rozkład Bosego-Einsteina

Służy do opisu układów złożonych z nierozróżnialnych cząstek kwantowych bozonów, dla których liczba s opisująca kwadrat spinu przyjmuje wartości będące liczbami naturalnymi (łącznie z zerem).

Średnia ilość bozonów w i -tym stanie kwantowym o energii ε_i jest równa

$$N_i(\varepsilon_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \stackrel{\text{ozn.}}{=} f_B(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (*)$$



Liczba ta może być dowolnie duża. Zakładamy przy tym iż energia cząstki nie może być mniejsza od potencjału chemicznego(aby nie N_i nie było ujemne).

Wartość potencjału chemicznego μ można określić w zasadzie z warunku iż suma średnich ilości bozonów we wszystkich stanach kwantowych musi być równa liczbie bozonów N w układzie

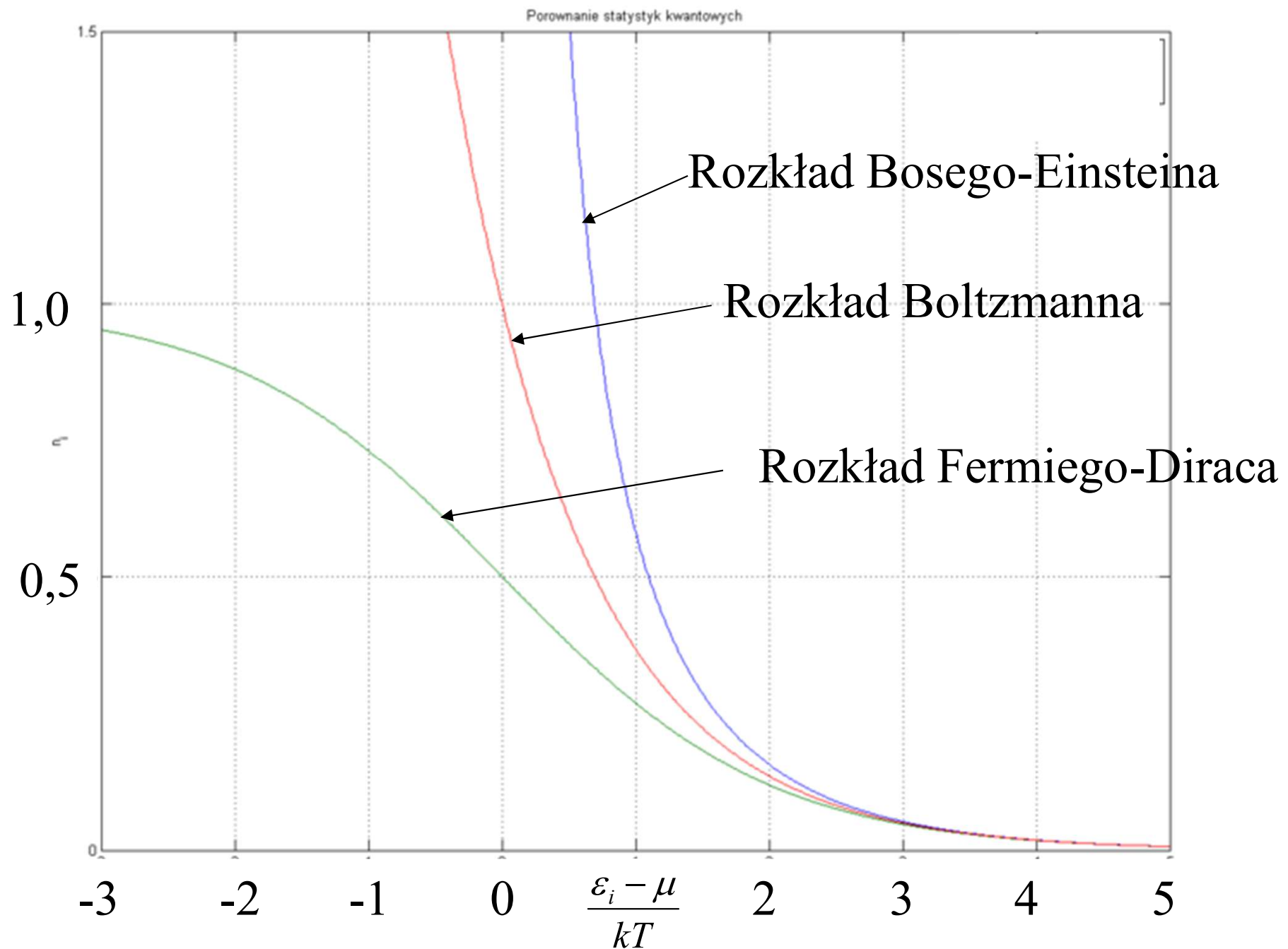
$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

W układzie o nieustalonej liczbie bozonów przyjmuje się iż $\mu=0$.

Energię układu można określić jako

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Uwaga: Istnieje możliwość iż tej samej energii będzie odpowiadać kilka różnych stanów mikroskopowych. Ilość cząstek określona wzorem (*) opisuje każdy z tych stanów oddzielnie.



Porównanie rozkładów kwantowych i klasycznych

Rozkład Fermiego-Diraca

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

$$f_{FD}(\varepsilon) \stackrel{(\varepsilon - \mu)/k_B T \gg 1}{\approx} f_B(\varepsilon) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Rozkład Bosego-Einsteina

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

W przypadku kiedy zachodzi $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ to rozkłady Bosego-Einsteina oraz Fermiego-Diraca dążą do rozkładu wynikającego z klasycznego rozkładu Boltzmann.

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanów o tak wysokich energiach jest nieduże i dlatego niezmiernie małe jest prawdopodobieństwo ich obsadzenia przez dwie cząstki, kiedy zaczynają silnie ingerować efekty związane z obsadzaniem tego samego stanu przez cząstki kwantowe.

Warunek $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ może być spełniony dla elektronów (fermionów) znajdujących się w stanach o energiach znacznie wyższych od energii Fermiego. W metalach obsadzanie stanów dla których $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ efektywnie mogło by być istotne jedynie w wysokich temperaturach spełniających warunek $\mu < k_B T$. W przypadku metali temperatury dla których $\mu < k_B T$ są na tyle wysokie iż w tych temperaturach nie mogły by metale istnieć w fazie stałej, a zatem do opisu elektronów w metalu w całym zakresie energii trzeba wykorzystywać rozkład Fermiego-Diraca. Obsadzenie stanów dla których $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ praktycznie jest istotne tylko w półprzewodnikach, w których elektrony nie mogą obsadzać stanów o energiach bliskich energii Fermiego, gdyż leży ona w przerwie energetycznej, a zatem nie występują stany o energiach bliskich energii Fermiego dostępne dla elektronów.

Przykładowe pytania testowe

- 1) Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?
- a) Kwadrat spinu cząstki będącej fermionem dany jest wzorem $\hbar^2 s(s+1)$, przy czym liczba s może przyjmować tylko wartość zależną od rodzaju cząstki będącą liczbą całkowitą nieujemną $s=0,1,2,3,\dots$
 - b) Kwadrat spinu cząstki będącej fermionem dany jest wzorem $\hbar^2 s(s+1)$, przy czym liczba s może przyjmować tylko wartość zależną od rodzaju cząstki będącą liczbą połówkową dodatnią $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$
 - c) Rzut spinu cząstki będącej fermionem na oś Oz jest zawsze równy $\frac{\hbar}{2}$.
 - d) Elektron jest cząstką będącą fermionem.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

- 2) Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?
- a) Funkcja stanu opisująca układ złożony z dwóch jednakowych fermionów zależna od zmiennych przestrzennych i spinowych obu cząstek zmienia znak przy zamianie tych cząstek ze sobą.
 - b) Funkcja stanu opisująca układ złożony z dwóch jednakowych fermionów zależna od zmiennych przestrzennych i spinowych obu cząstek nie zmienia się przy zamianie tych cząstek ze sobą.
 - c) Funkcje stanu opisująca układ złożony z dwóch jednakowych nieoddziałujących ze sobą fermionów można zawsze przedstawić jako iloczyn funkcji opisujących oddzielnie każdy z fermionów.
 - d) Dwa fermiony nie mogą znajdować się w tym samym stanie kwantowym (opisanym jednakową funkcją stanu zależną od zmiennych przestrzennych i spinowych).

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

3) Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?

- a) Kwadrat spinu cząstki będącej bozonem dany jest wzorem $\hbar^2 s(s+1)$, przy czym liczba s może przyjmować tylko wartość zależną od rodzaju cząstki będącą liczbą całkowitą nieujemną $s=0,1,2,3,\dots$
- b) Kwadrat spinu cząstki będącej bozonem dany jest wzorem $\hbar^2 s(s+1)$, przy czym liczba s może przyjmować tylko wartość zależną od rodzaju cząstki będącą liczbą połówkową dodatnią $s=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2}$
- c) W wyniku pomiaru rzutu spinu bozonu na oś Oz można otrzymać wartość równą 0 .
- d) Elektron jest cząstką będącą bozonem.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

4) Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?

- a) Funkcja stanu opisująca układ złożony z dwóch jednakowych bozonów zależna od zmiennych przestrzennych i spinowych obu cząstek zmienia znak przy zamianie tych cząstek ze sobą.
- b) Funkcja stanu opisująca układ złożony z dwóch jednakowych bozonów zależna od zmiennych przestrzennych i spinowych obu cząstek nie zmienia się przy zamianie tych cząstek ze sobą.
- c) Funkcje stanu opisujące układ złożony z dwóch jednakowych nieoddziałujących ze sobą bozonów znajdujących się w różnych stanach kwantowych można zawsze przedstawić jako iloczyn funkcji opisujących oddzielnie każdy z bozonów.
- d) Dwa bozony mogą znajdować się w tym samym stanie kwantowym (opisanym jednakową funkcją stanu zależną od zmiennych przestrzennych i spinowych)

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

5) Rozważamy układ złożony z dwóch **jednakowych fermionów, które traktujemy jako cząstki nierozróżnialne**. Operator Hamiltona opisujący układ równy jest sumie operatorów Hamiltona wprowadzonych dla każdego z fermionów $\hat{H} = \hat{H}_1(x_1) + \hat{H}_2(x_2)$, a układ znajduje się w stanie własnym pełnego operatora Hamiltona $\hat{H}$. Znane są funkcje własne $\Psi_\alpha(x_1)$ oraz $\Psi_\beta(x_2)$ operatorów $\hat{H}_1(x_1)$ oraz $\hat{H}_2(x_2)$ zależne od współrzędnych przestrzennych i spinowych odpowiednich fermionów spełniające odpowiednie równania własne $\hat{H}_i(x_i)\Psi_\alpha(x_i) = E_\alpha\Psi_\alpha(x_i)$ $\hat{H}_i(x_i)\Psi_\beta(x_i) = E_\beta\Psi_\beta(x_i)$ ($i=1,2; \alpha \neq \beta$)

Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi. Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia

a) cząstki te podlegają zakazowi Pauliego

b) funkcje stanu (falową) opisująca układ można zapisać w postaci $\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(x_1)\Psi_\beta(x_2) - \Psi_\beta(x_1)\Psi_\alpha(x_2)]$

c) funkcje stanu (falową) opisująca układ można zapisać w postaci $\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(x_1)\Psi_\beta(x_2) + \Psi_\beta(x_1)\Psi_\alpha(x_2)]$

d) funkcje stanu (falową) opisująca układ można zapisać w postaci $\Psi(x_1, x_2) = \Psi_\alpha(x_1)\Psi_\beta(x_2)$

6) Jakie wiązanie (oddziaływanie) między atomami wodoru warunkuje powstanie cząsteczki wodoru?

- a) wiązanie kowalencyjne
- b) wiązanie jonowe
- c) wiązanie metaliczne
- d) oddziaływanie van der Waalsa

7) Jakie wiązanie (oddziaływanie) warunkuje powstanie cząsteczki NaCl?

- a) wiązanie kowalencyjne
- b) wiązanie jonowe
- c) wiązanie metaliczne
- d) oddziaływanie van der Waalsa

8) Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia spośród podanych poniżej dotyczących wiązania kowalencyjnego w cząsteczce wodoru

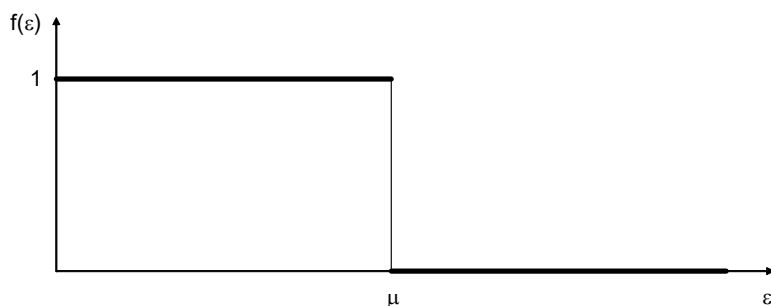
- a) Elektrony tworzące wiązanie znajdują się w stanie singletowym.
- b) Elektrony tworzące wiązanie znajdują się w stanie trypletowym.
- c) W stanie singletowym występuje większe prawdopodobieństwo znalezienia elektronów pomiędzy jądrami atomów wodoru niż w stanie trypletowym
- d) Elektrony tworzące wiązanie mają spiny ustawione równoległe do siebie

9a) Który z poniższych wzorów wyraża rozkład statystyczny, który można wykorzystać do opisu statystycznych własności układu złożonego z jednakowych fermionów

$$1) f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad 2) f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad 3) f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)} \quad 4) f(\varepsilon) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Zaznaczyć poprawny wzór spośród podanych powyżej.

9b) Poniższy wykres, w którym μ oznacza potencjał chemiczny, jest wykresem funkcji określającej zależność średniej liczby cząstek znajdujących się w stanie kwantowym o energii ε w temperaturze $T=0K$ od energii tego stanu.



Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia spośród podanych poniżej.

- Wykres ten wyraża rozkład Fermiego-Diraca w temperaturze $T=0K$.
 - Wykres ten wyraża rozkład Bosego-Einsteina w temperaturze $T=0K$.
 - Wykres ten wyraża rozkład Boltzmanna w temperaturze $T=0K$.
 - Jest to wykres funkcji opisującej w $T=0K$ rozkład służący do opisu cząstek kwantowych będących fermionami.
 - Jest to wykres funkcji opisującej w $T=0K$ rozkład służący do opisu cząstek kwantowych będących bozonami.
- 9c) Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?
- Nie można znaleźć fermionów w stanie kwantowym o energii $\varepsilon > \mu$ w temperaturze $T=0K$.
 - Nie można znaleźć bozonów w stanie kwantowym o energii $\varepsilon > \mu$ w temperaturze $T=0K$.
 - W danym stanie kwantowym można znaleźć najwyżej 1 fermion.
 - Prawdopodobieństwo znalezienia fermionu w dowolnym stanie kwantowym o energii $\varepsilon < \mu$ w temperaturze wyższej od $0K$ np. $T=300K$ ($T>0K$) jest równe 1.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia spośród podanych powyżej.

Dodatkowe zagadnienia (dla zainteresowanych)

Dodatek 1 Oddziaływania wymienne

Gdy operator Hamiltona (nie zależny od operatorów związanych ze spinem) można przedstawić w postaci $\hat{H} = \hat{H}_0 = \hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2)$

to funkcję falową **zależną od zmiennych przestrzennych** dwóch fermionów znajdujących się w stanie **singletowym** można przedstawić w postaci **symetrycznej**

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_2) + \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_2) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_1)]$$

gdzie $\hat{H}_1 \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) = E_{\tilde{\alpha}} \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) \quad \hat{H}_2 \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_2) = E_{\tilde{\beta}} \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_2)$

zaś funkcję falową **zależną od zmiennych przestrzennych** dwóch fermionów znajdujących się w dowolnym stanie **trypletowym** można przedstawić w postaci **antysymetrycznej**

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_2) - \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_2) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_1)]$$

W powyższych wzorach liczby kwantowe $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}$ indeksują tylko część funkcji falowej zależnej od zmiennych przestrzennych w związku z tym jest możliwe znalezienie dwóch fermionów znajdujących się w stanie singletowym opisanym funkcją falową $\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ z $\tilde{\alpha} = \tilde{\beta}$ gdyż różnią się one rzutem spinu na oś Oz.

Funkcja falowa zależna od zmiennych przestrzennych identycznych cząstek znajdujących się w stanie trypletowym

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_2) - \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_2) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_1)]$$

znikałaby w przypadku cząstki znajdowały się w tym samym położeniu

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_2 \rightarrow \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$$

Funkcja falowa identycznych cząstek znajdujących się w stanie singletowym

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_2) + \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_2) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_1)]$$

w przypadku gdyby cząstki znajdowały się w tym samym położeniu nie znika

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = \frac{2}{\sqrt{2}} \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{r}_1) \psi_{\tilde{\beta}}(\vec{r}_1)$$

Powyższa własność wskazuje na to że iż w stanie trypletowym cząstki unikają przebywania w odległości bliskiej siebie, zaś w stanie singletowym cząstki preferują pozostawanie w bliskiej odległości od siebie. Oddziaływanie prowadzące do opisywanych efektów zależne od względnego ustawienia spinów obu cząstek nazywamy oddziaływaniem wymiennym.

Dodatek 2. Gaz elektronów swobodnych w metalu

Gaz elektronów swobodnych w metalu

Tworzą go elektrony pochodzące z zewnętrznych powłok atomowych o najwyższych energiach atomów tworzących kryształ metaliczny. Gaz ten określamy gazem zdegenerowanym gdyż jego statystyczne właściwości opisuje rozkład kwantowy-funkcja Fermiego-Diraca. Oddziaływanie elektronów z jonami powstałymi z atomów po oddzieleniu się od nich elektronów tworzących gaz elektronów swobodnych jest na tyle słabe iż można w pierwszym przybliżeniu przyjąć iż poruszają się w obszarze bardzo rozległej studni potencjału o stałej wartości potencjału wewnątrz studni. Unormowana funkcja falowa będąca rozwiązaniem równia Schrödingera niezależnego od czasu ze stałym potencjałem ma postać

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$V = L_x L_z L_y$ – objętość układu, $L_x L_z L_y$ -wymiarów układu, $\vec{k}$ -wektor falowy, $|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}$, przy czym energie ε mierzymy od dna studni potencjału.

Powyższa funkcja nie uwzględnia faktu iż studnia w której poruszają się elektrony ma skończone rozmiary. W szczególności fakt ten wprowadza ograniczenie na dozwolone wartości $|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}$ a więc także energie cząstki, która przyjmuje wartości dyskretne, chociaż odległość między sąsiednimi dozwolonymi wartościami energii jest niezmiernie mała.

Funkcja gęstości stanów

Funkcja gęstości stanów $g(\varepsilon)$ określa liczbę stanów kwantowych o energii z zakresu $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$. Liczba tych stanów jest równa $g(\varepsilon)d\varepsilon$. Liczba

stanów zawartych w przedziale $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ jest równa $\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} g(\varepsilon)d\varepsilon$

Funkcja gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych poruszających się w obszarze o objętości V w przestrzeni 3 wymiarowej

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

(niekiedy funkcje określa się na jednostkę objętości kryształu, wówczas $g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$)

Charakterystyczną cechą tej funkcji jest proporcjonalność do pierwiastka z energii.

W dowodzie wykorzystuje się fakt iż zależność energii od

wektora falowego ma postać $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ oraz że przestrzeń w której poruszają się elektrony jest trójwymiarowa.

Trójwymiarowy gaz elektronów swobodnych

Wyznaczanie energii Fermiego-potencjału chemicznego

Liczbę wszystkich elektronów w układzie można uzależnić od μ posługując się wzorem

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon$$

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

-średnia liczba elektronów w stanie o energii ε

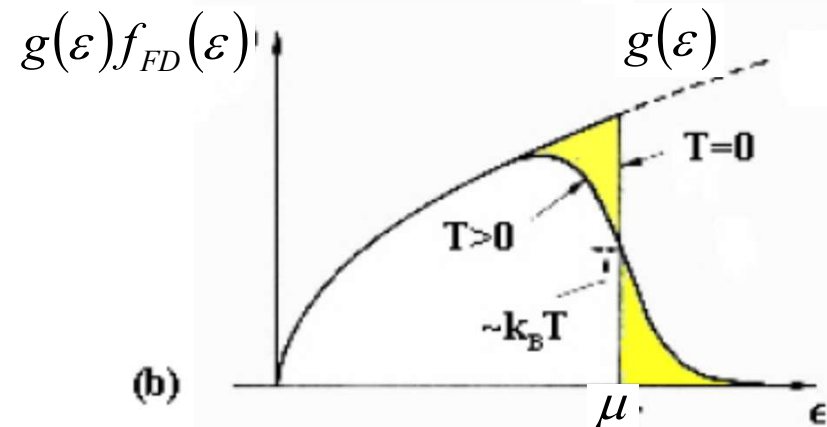
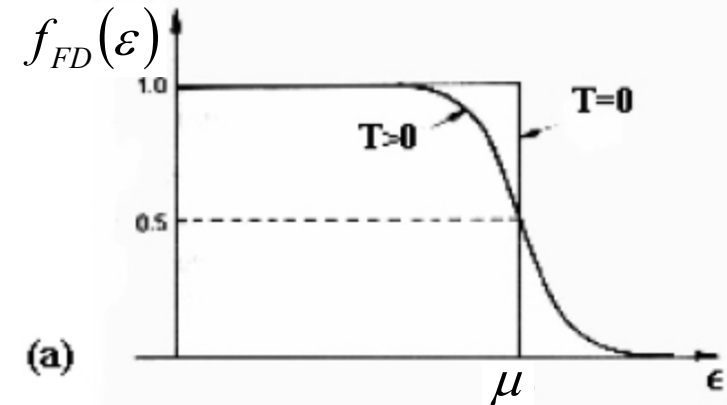
W temperaturze $T=0$ wiadomo iż

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{dla } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

$g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon$ -średnia liczba elektronów o energii z przedziału $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

A zatem

$$N = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\mu} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$



Wzrost temperatury zmienia obsadzenie stanów tylko z wąskiego zakresu energii

Znając koncentrację gazu elektronowego

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

można określić potencjał chemiczny (energję Fermiego) w temperaturze $T=0K$

$$E_F^{(0)} = \mu(T=0K) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Dla srebra
 $n=5,85 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ $E_F^{(0)} = 5,25 \text{eV}$

Zależność potencjału chemicznego (energii Fermiego) gazu elektronowego od temperatury

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon$$

Uwzględniając niezależność całkowitej liczby cząstek od temperatury można wyznaczyć zależność energii Fermiego $E_F = \mu$ od temperatury

W przypadku gdy $E_F^{(0)} \gg k_B T$ (warunek spełniony w przypadku metali) po wykonaniu obliczeń można pokazać iż

$$E_F(T) = E_F^{(0)} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^{(0)}} \right)^2 \right]$$

Dla $T=300K$ $k_B T=0.026 \text{ eV}$

$$E_F^{(0)} \approx (1 \text{eV}, 20 \text{eV})$$

Zależność energii Fermiego od temperatury jest niewielka

Średnia energia gazu elektronowego

W temperaturze $T=0K$

$$E_F^{(0)} = \mu(T=0K) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$\begin{aligned} U_0 &= \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{E_F^{(0)}} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F^{(0)}} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^{(0)})^{5/2} = \\ &= \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{5/2} (3\pi^2 n)^{5/3} = \frac{V}{5\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{5/3} = \frac{V}{5\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \cdot 3\pi^2 n = \frac{3}{5} E_F^{(0)} n V = \frac{3}{5} E_F^{(0)} N \end{aligned}$$

W temperaturze $T>0K$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon \stackrel{E_F^{(0)} \gg k_B T}{\cong} U_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^{(0)}} \right)^2 \right]$$

$$U_0 = U(T=0K)$$

Pojemność cieplna gazu elektronowego

$$C_v = \frac{dU}{dT} = U_0 \cdot \frac{5\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^{(0)2}} = \frac{3}{5} E_F^{(0)} N \cdot \frac{5\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^{(0)2}} = N \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{k_B T}{E_F^{(0)}} \propto T$$

Wynik potwierdzony eksperymentalnie niezgodny z zasadą ekwipartycji energii zgodnie z którą pojemność cieplna winna nie zależeć od temperatury i być znacznie wyższa od wartości danej powyższym wzorem.

Wkład do ciepła właściwego metalu pochodzący od elektronów jest istotny **tylko** w bardzo niskich temperaturach, gdy maleje wkład do tego ciepła pochodzący od drgań atomów dominujący dla temperatur wyższych

Transport elektronowy w metalach

Przepływ prądu w przewodniku jest możliwy po przyłożeniu do niego pola elektrycznego.

W przypadku gdy nośnikami prądu są elektrony jest on możliwy wówczas gdy liczba elektronów o składowej wektora falowego w kierunku przeciwnym do kierunku wektora natężenia pola elektrycznego E jest wyższa niż elektronów o przeciwnej składowej wektora falowego.

Jest on możliwy zawsze w metalach w których poziom Fermiego leży w zakresie energii, które mogą być obsadzone przez elektrony, a energia jaką może uzyskać elektron na drodze przyspieszenia w polu elektrycznym w chwilach pomiędzy zderzeniami jest wystarczająca do tego żeby przeszedł on do stanu pustego o wyższej energii i odpowiednim kierunku wektora falowego

Przewodność metalu można wyznaczyć ze wzoru $\sigma = n|e|\mu$ gdzie
 n - koncentracja elektronów biorących udział w transporcie niezależna od temperatury ,

μ -ruchliwość nośników określająca średnią prędkość dryfu nośników w jednostkowym polu elektrycznym

Transport elektronowy w metalach

Ruchliwość nośników którą można wyznaczyć ze wzoru $\mu = V_{dr} / E = |e| \tau / m$

V_{dr} -prędkość dryfu określa średnią prędkość elektronu w kierunku przeciwnym do kierunku wektora natężenia pola elektrycznego Jest ona proporcjonalna do czasu pomiędzy kolejnymi aktami rozpraszania elektronu zachodzącymi na defektach sieci krystalicznej i drganiach atomów. Czas ten jest związany bezpośrednio z czasem zwanym czasem relaksacji τ . Z kolei czas relaksacji jest odwrotnie proporcjonalny do średniej prędkości elektronów w ruchu termicznym v . W modelu klasycznym $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$ (T -temperatura), co prowadzi do złej zależności ruchliwości i przewodności od temperatury $\tau \propto 1/\langle v \rangle \rightarrow \mu \propto 1/\sqrt{T} \rightarrow \sigma \propto 1/\sqrt{T}$ (Opór właściwy $\rho = 1/\sigma \propto \sqrt{T}$).

Ze względu na opis elektronów przy pomocy rozkładu Fermiego-Diraca $\langle v \rangle$ jest jednak praktycznie niezależna od temperatury i nie decyduje o zależności przewodności od temperatury. W modelu kwantowym elektron poruszający się w sieci periodycznej złożonej z nieruchomych atomów nie ulega rozproszeniu. Za rozpraszanie odpowiadają zderzenia elektronów z defektami układu oraz z drgającymi kolektywnie atomami na skutek wzburzeń termicznych (fononami) Częstość rozpraszania na fononach rośnie ze wzrostem temperatury (w temperaturach pokojowych liniowo) co prowadzi do obserwowanego spadku czasu relaksacji, ruchliwości i przewodności ze wzrostem temperatury i linowego wzrostu oporu ze wzrostem temperatury (w temperaturach odpowiednio wysokich bliskich temperaturze pokojowej) .