19. ročník, úloha V . S ... *fermiony a bosony* *(5 bodů; průměr 3,86; řešilo 7 studentů)*

a) *Najděte hustotu stavů $g(E)$ pro volné elektrony a pomocí ní určete vztah mezi počtem elektronů a Fermiho energií při nulové teplotě. Zjistěte, jak musí záviset Fermiho energie na teplotě (při malých teplotách), aby byl počet elektronů konstantní. Nakonec odhadněte počet excitovaných elektronů při pokojové teplotě.*
Nápověda. Nechte se inspirovat minulými díly seriálu a úlohami k nim.

b) *Určete závislost chemického potenciálu μ na teplotě při malých teplotách a konstantním počtu částic v systému stejných bosonů. Najděte teplotní závislost počtu excitovaných bosonů při nízkých teplotách.*

Zadal autor seriálu Matouš Ringel.

a) Veličinu $g(E)$ jsme již v podstatě vypočítali v rámci úloh k druhému dílu seriálu a v závěru čtvrtého dílu. Elektron má podobně jako foton dva dodatečné stupně volnosti spojené s orientací spinu $+1/2$ a $-1/2$. Po dosazení vyjde

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\,. \tag{1}$$

V seriálu jsme odvodili, že v rovnováze je střední počet fermionů ve stavu i s energií E_i dán Fermiho-Diracovým rozdělením

$$\langle N_i\rangle = \frac{1}{\exp\left(\beta(E_i - E_\mathrm{F})\right) + 1}\,, \tag{2}$$

kde E_F je Fermiho energie. Pro $E_i = E_\mathrm{F}$ má rozdělovací funkce $\langle N_i\rangle$ hodnotu $1/2$ – stavy s energií E_F jsou zpola zaplněny. Pokud je teplota nulová, znamená to, že pod energií E_F jsou všechny stavy zcela zaplněné $\langle N_i(E_i < E_\mathrm{F})\rangle = 1$ a nad touto energií naopak zcela prázdné $\langle N_i(E_i > E_\mathrm{F})\rangle = 0$.

Tímto můžeme svázat počet elektronů N s E_F při nulové teplotě – počet elektronů je totiž totožný s počtem stavů s energií $E \leq E_\mathrm{F}$. Z definice hustoty stavů $g(E)$ nyní přímo plyne, že

$$N = \int_0^{E_F} g(E)\,\mathrm{d}E = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{E_\mathrm{F}^{3/2}}{3/2}\,. \tag{3}$$

Tak zní souvislost mezi energií nejvyššího zaplněného stavu E_F a počtem všech částic N.

Dalším úkolem, jenž je poněkud početně náročnější, bylo zjistit, jak se bude pohybovat Fermiho energie při zvyšování teploty. Především si ale uvědomme, proč se vlastně bude pohybovat. Příčina bude jasná, jakmile si prohlédneme graf Fermiho-Diracova rozdělení v seriálu. Podle něho ze stavů, jež byly za nulové teploty zcela zaplněny, začnou mizet elektrony a objevovat se ve stavech s vyššími energiemi. Graf zobrazuje střední zaplnění *jednoho* stavu v závislosti na jeho energii. Počet stavů s energií v určitém intervalu (tj. vlastně veličina $g(E)$) ovšem roste s energií. Počet elektronů zmizivších z každého stavu musí být pronásoben počtem stavů; podobně počet elektronů objevivších se. Díky růstu $g(E)$ se tedy (při pevném E_F) nad E_F objeví více elektronů, než zmizí z oblasti pod E_F. Počet elektronů má nicméně zůstat konstantní. Přírůstek je kompenzován posunutím E_F, a tím i celého Fermiho-Diracova rozdělení k nižším energiím.

Nové E_F vypočítáme následovně. Zjistíme počet elektronů při nenulové teplotě a položíme jej roven počtu elektronů při nulové teplotě. Tím dostaneme rovnici pro E_F. K tomu můžeme použít odvozený vzorec pro N, jenom je jej potřeba mírně modifikovat, a to pronásobením hustoty $g(E)$ průměrným obsazením stavu $\langle N\rangle$; v případě výše je to jedna pod E_F a nula nad E_F. Dále musíme horní integrační mez prodloužit do nekonečna, neboť v principu může být obsazen libovolně vysoký stav. Máme tedy

$$N = \int_0^\infty \langle N\rangle g(E)\,\mathrm{d}E = \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\beta(E-E_\mathrm{F})\right)+1}\cdot\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\,\mathrm{d}E\,.$$

Tento integrál musíme nějak odhadnout. Ukážeme si zde pěkný trik.

Především si všimněme, že Fermi-Diracovo rozdělení (2) je symetrické vůči E_F, a to následujícím způsobem

$$\langle N(E_\mathrm{F}+\Delta E)\rangle = 1 - \langle N(E_\mathrm{F}-\Delta E)\rangle\,.$$

Tento vzorec platí pro libovolné ΔE a dá se ověřit prostým dosazením do F-D rozdělení. Jeho význam se dá shrnout vulgarizujícím sloganem: „Co se nahoře objeví, to dole zmizí.“ Nyní by nás mohlo napadnout rozdělit integrál v energii E_F na dva integrály

$$N = \int_0^{E_\mathrm{F}} \langle N(E)\rangle g(E)\,\mathrm{d}E + \int_{E_\mathrm{F}}^\infty \langle N(E)\rangle g(E)\,\mathrm{d}E\,.$$

Jako y si označíme rozdíl $E-E_\mathrm{F}$. V prvním integrálu využijeme symetrii

$$\int_0^{E_\mathrm{F}} \langle N(E)\rangle g(E)\,\mathrm{d}E = \int_0^{E_\mathrm{F}} \langle N(E_\mathrm{F}+y)\rangle g(E)\,\mathrm{d}E =$$

$$= \int_0^{E_\mathrm{F}} \left(1-\langle N(E_\mathrm{F}-y)\rangle\right) g(E)\,\mathrm{d}E = \int_0^{E_\mathrm{F}} g(E)\,\mathrm{d}E - \int_0^{E_\mathrm{F}} \langle N(E_\mathrm{F}-y)\rangle g(E_\mathrm{F}+y)\,\mathrm{d}y\,.$$

Rovnice pro N přejde do tvaru

$$N - \int_0^{E_\mathrm{F}} g(E)\,\mathrm{d}E + \int_0^{E_\mathrm{F}} \langle N(E_\mathrm{F}+y)\rangle g(E_\mathrm{F}-y)\,\mathrm{d}y =$$
$$= \int_{E_\mathrm{F}}^\infty \langle N(E)\rangle g(E)\,\mathrm{d}E = \int_0^\infty \langle N(E_\mathrm{F}+y)\rangle g(E_\mathrm{F}+y)\,\mathrm{d}y\,.$$

Sem nyní dosadíme explicitní výraz pro $\langle N(E)\rangle$

$$N - \int_0^{E_\mathrm{F}} g(E)\,\mathrm{d}E + \int_0^{E_\mathrm{F}} \frac{g(E_\mathrm{F}-y)}{\mathrm{e}^{\beta y}+1}\,\mathrm{d}y = \int_0^\infty \frac{g(E_\mathrm{F}+y)}{\mathrm{e}^{\beta y}+1}\,\mathrm{d}y\,.$$

Nakonec provedeme substituci $x=\beta y$ a za integrál z $g(E)$ dosadíme hodnotu (3) vypočítanou na začátku řešení

$$N - \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_\mathrm{F}^{3/2} + \int_0^{\beta E_\mathrm{F}} \frac{g(E_\mathrm{F}-x/\beta)}{\mathrm{e}^x+1}\,\mathrm{d}\left(\frac{x}{\beta}\right) = \int_0^\infty \frac{g(E_\mathrm{F}+x/\beta)}{\mathrm{e}^x+1}\,\mathrm{d}\left(\frac{x}{\beta}\right)\,.$$

Je-li teplota malá, veličina β je velká. Integrovaná funkce má strukturu $g\cdot f$, kde g se mění pomalu, zatímco f exponenciálně (to jest rychle) klesá. Do integrálu přispějí jenom hodnoty s nevelkými x. Ovšem pokud x není velké, x/β je rozhodně malinké. V této oblasti můžeme odhadnout funkci $g(E_\mathrm{F} + x/\beta)$ pomocí diferenciálu

$$g(E_\mathrm{F} + x/\beta) \approx g(E_\mathrm{F}) + \frac{x}{\beta}\left.\frac{\mathrm{d}g(E)}{\mathrm{d}E}\right|_{E=E_\mathrm{F}} .$$

Navíc můžeme horní mez prvního integrálu prodloužit do nekonečna, neboť součin βE_F je velký. Po dosazení dostáváme rovnici

$$N - \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_\mathrm{F}^{3/2} = 2g'(E_\mathrm{F})\int_0^\infty \frac{x/\beta}{\mathrm{e}^x + 1}\,\mathrm{d}\left(\frac{x}{\beta}\right) .$$

Fermiho energii při nulové teplotě označíme E_F^0. Pro malé teploty je E_F blízké E_F^0, rozdíl bude záviset na teplotě. Členy tohoto rozdílu, které jsou úměrné vyšší než druhé mocnině teploty, budeme zanedbávat. Jako první bod řešení jsme vypočítali, jak souvisí energie E_F^0 s počtem částic N. Nalezený vzorec (3) sem můžeme dosadit. Dále můžeme přímo vypočítat derivaci g' z (1). Po dosazení a zkrácení nabyde rovnice tvaru

$$(E_\mathrm{F}^0)^{3/2} - {E_\mathrm{F}}^{3/2} = \frac{3}{2}\frac{{E_\mathrm{F}}^{-1/2}}{\beta^2}\int_0^\infty \frac{x}{\mathrm{e}^x + 1}\,\mathrm{d}x .$$

Integrál se dá spočítat, ovšem zde to dělat nebudeme. Počítač nám poradí, že se rovná $\pi^2/12$. Použijeme přibližný vzorec $(1 + x)^r \approx 1 + rx$ pro ${E_\mathrm{F}}^{-1/2}$

$${E_\mathrm{F}}^{-1/2} = (E_\mathrm{F}^0 + E_\mathrm{F} - E_F^0)^{-1/2} \approx (E_\mathrm{F}^0)^{-1/2}\left(1 - \frac{E_\mathrm{F} - E_\mathrm{F}^0}{2E_\mathrm{F}}\right) .$$

Druhý člen v závorce úměrný rozdílu $E_\mathrm{F} - E_\mathrm{F}^0$ můžeme zanedbat, protože tento výraz násobíme T^2 v čitateli zlomku před integrálem. Konečným výsledkem je

$$E_\mathrm{F} = E_\mathrm{F}^0\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{(E_\mathrm{F}^0)^2}\right)^{2/3} \approx E_\mathrm{F}^0\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{(E_\mathrm{F}^0)^2}\right) .$$

Fermiho energie klesá s teplotou. Všimněme si, že změna E_F je až druhého řádu v teplotě, tj. při nízkých teplotách zanedbatelná proti efektům prvního řádu. Toho dále využijeme.

Nakonec odhadneme počet excitovaných elektronů N_E, to jest elektronů s energií větší než E_F. Pro něj můžeme snadno napsat přesný vzorec

$$N_\mathrm{E} = \int_{E_\mathrm{F}}^\infty \langle N\rangle g(E)\,\mathrm{d}E .$$

Typická energie excitace se pohybuje kolem hodnoty kT, což je malé číslo ve srovnání s E_F. Čili příspěvek k integrálu pochází pouze z oblasti energií kT kolem Fermiho energie. V tomto intervalu se $g(E)$ prakticky nestihne změnit, pročež ji můžeme vytknout před integrál. Dostaneme

$$N_\mathrm{E} \approx g(E_\mathrm{F})\int_{E_\mathrm{F}}^\infty \langle N\rangle\,\mathrm{d}E = g(E_\mathrm{F})\int_{E_\mathrm{F}}^\infty \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{\beta(E-E_\mathrm{F})} + 1} =$$
$$= g(E_\mathrm{F})\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}(x/\beta)}{\mathrm{e}^x + 1} = kT\cdot g(E_\mathrm{F})\ln 2 .$$

Počet excitovaných elektronů je přímo úměrný teplotě. Každý z nich si nese dodatečnou energii řádu kT, jejich energie je úměrná $(kT)^2$. Tepelná kapacita (derivace energie podle teploty) je proto úměrná T. Při nízkých teplotách tedy u kovů nepozorujeme tak rychlý pokles, jaký předpovídá Einsteinova či Debeyova teorie, neboť tyto neuvažují volné elektrony.

b) U bosonů je situace podstatně jednodušší než u fermionů. V seriálu jsme se dozvěděli, že bosony mají při nízkých teplotách tendenci soustředit se v základním stavu. Při nulové teplotě je základní stav zcela obsazen a ostatní jsou zcela prázdné. Při popisu excitací se poté můžeme při nízkých teplotách omezit pouze základním a prvním excitovaným stavem. Dále budeme uvažovat základní stav s energií E_0 a první excitovaný s energií E_1. Počet stavů s energií E_1 označíme g.

Při velice malé teplotě je obsazen prakticky jen základní stav. Toho využijeme k nalezení μ při malých teplotách. Pro počet částic N totiž podle Boseho-Einsteinova rozdělení platí

$$N = \frac{1}{\exp\left(\beta(E_0 - \mu)\right) - 1}\,.$$

Odtud plyne $\mu = E_0 - kT \cdot \ln(1 + 1/N)$.

Počet excitovaných bosonů je za malé teploty dán v podstatě jen počtem bosonů v prvním excitovaném stavu (změnu μ můžeme přitom zanedbat). Přímo z Boseho-Einsteinova rozdělení plyne

$$N_{\mathrm{E}} \approx \frac{g}{\exp\left(\beta(E_1 - \mu)\right) - 1} = \frac{g}{\exp\left(\beta(E_1 - E_0)\right) \cdot (1 + 1/N) - 1}\,.$$

Matouš Ringel
matous@fykos.mff.cuni.cz