

TEMPERATURNA ODVISNOST KEMIJSKEGA POTENCIALA

8. december 2007

Naloga 1

Izračunaj temperaturno odvisnost kemijskega potenciala μ za plin elektronov v 1D, 2D in 3D s pomočjo Sommerfeldovega razvoja!

Rešitev 1

S Sommerfeldovim razvojem smo na predavanjih izpeljali splošno enačbo za kemijski potencial v odvisnosti od temperature. Torej vemo:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}, \quad (1)$$

kjer je ε_F Fermijeva energija, $g(\varepsilon_F)$ gostota stanj pri Fermijevi energiji in $g'(\varepsilon_F)$ odvod gostote stanj pri Fermijevi energiji.

V primeru treh dimenzij vstavimo v enačbo (1) gostoto stanj

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

in njen odvod

$$g'(\varepsilon) = \frac{1}{2} A \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (3)$$

pri Fermijevi energiji. Dobimo:

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\varepsilon_F} = \varepsilon_F - \xi T^2. \quad (4)$$

Podobno naredimo za eno dimenzijo. V enačbo (1) vstavimo gostoto stanj

$$g(\varepsilon) = \frac{L}{\pi \hbar} \frac{\sqrt{2m}}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{B}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (5)$$

in njen odvod

$$g'(\varepsilon) = -\frac{1}{2} \frac{B}{\varepsilon^{3/2}} \quad (6)$$

pri Fermijevi energiji. Dobimo:

$$\mu(T) = \varepsilon_F + \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 \varepsilon_F} = \varepsilon_F + \xi T^2. \quad (7)$$

V primeru dveh dimenzij je gostota stanj konstantna in posledično njen odvod enak 0:

$$g(\varepsilon) = \frac{Sm}{\pi \hbar^2} \Rightarrow g'(\varepsilon) = 0. \quad (8)$$

Dobimo, da je kemijski potencial enak Fermijevi energiji in neodvisen od temperature $\mu = \varepsilon_F$. To ni res, saj nam členi v Sommerfeldovem razvoju, ki so pravzaprav členi Fourierjeve vrste in za konstantno funkcijo vsi enaki nič, ne dajo dovolj natančnega rezultata. Postopati moramo drugače. Začnimo z integralom:

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (9)$$

kjer je N število elektronov v sistemu in $f(\varepsilon)$ Fermijeva funkcija. Ker je $g(\varepsilon)$ v dveh dimenzijah konstanta, je število elektronov sorazmerno integralu Fermijeve funkcije.

$$N = \frac{Sm}{\pi \hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (10)$$

Uvedemo novo spremenljivko $u = e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1$ in dobimo:

$$N = \frac{Sm}{\pi \hbar^2} \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{du}{u(u-1)}. \quad (11)$$

Ločimo na parcialne ulomke in integriramo:

$$N = \frac{Sm}{\pi \hbar^2 \beta} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{(u-1)} - \frac{1}{u} \right] du = \frac{Sm}{\pi \hbar^2 \beta} [\ln(u-1) - \ln(u)]_{e^{-\beta\mu}+1}^{\infty} = \frac{Sm}{\pi \hbar^2 \beta} \left[\ln\left(\frac{u-1}{u}\right) \right]_{e^{-\beta\mu}+1}^{\infty} \quad (12)$$

$$N = -\frac{Sm}{\pi \hbar^2 \beta} \ln \left[\frac{e^{-\beta\mu}}{e^{-\beta\mu} + 1} \right]. \quad (13)$$

Predpostavimo, da se število delcev v našem sistemu ne spreminja s temperaturo. Izračunamo število delcev pri $T=0$, kjer je Fermijeva funkcija stopničasta:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{Sm}{\pi \hbar^2} \varepsilon_F. \quad (14)$$

Vstavimo v enačbo (13) in izrazimo μ :

$$\frac{Sm}{\pi\hbar^2}\varepsilon_F = -\frac{Sm}{\pi\hbar^2\beta}\ln\left[\frac{e^{-\beta\mu}}{e^{-\beta\mu}+1}\right], \quad (15)$$

$$\frac{e^{-\beta\mu}}{e^{-\beta\mu}+1} = e^{-\beta\varepsilon_F}, \quad (16)$$

$$e^{-\beta\mu} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_F}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_F}}, \quad (17)$$

logaritmiramo in upoštevamo $kT \ll \varepsilon_F$. Dobimo pravo temperaturno odvisnost kemijskega potenciala za dve dimenziji:

$$\mu(T) = \varepsilon_F - kT e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}}. \quad (18)$$

Naloga 2

Pri kateri temperaturi je kemijski potencial enak 0?

Rešitev 2

Nalogo lahko rešimo hkrati za 1D, 2D in 3D tako, da gostoto stanj zapišemo:

$$g(\varepsilon) = g(\varepsilon_F) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}\right)^{\frac{d}{2}-1}, \quad (19)$$

kjer d pomeni število dimenzij sistema. To gostoto stanj vstavimo v integral za število delcev, hkrati pa v Fermijevi funkciji postavimo $\mu = 0$:

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^{\infty} g(\varepsilon_F) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}\right)^{\frac{d}{2}-1} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1}. \quad (20)$$

Uvedemo novo spremenljivko $x = \beta\varepsilon$ in dobimo:

$$N = \frac{g(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F^{\frac{d}{2}-1} \varepsilon_F^{\frac{d}{2}}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{d}{2}-1} dx}{e^x + 1} = \frac{g(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F^{\frac{d}{2}-1} \varepsilon_F^{\frac{d}{2}}} C_d, \quad (21)$$

kjer je C_d vrednost integrala za d dimenzij. Ker se število elektronov ne spreminja in je pri absolutni ničli enako:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{g(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F^{\frac{d}{2}-1}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{d}{2}-1} d\varepsilon = g(\varepsilon_F) \frac{2}{d} \varepsilon_F. \quad (22)$$

Izenačimo enačbi (21) in (22) in izrazimo temperaturo:

$$g(\varepsilon_F) \frac{2}{d} \varepsilon_F = \frac{g(\varepsilon_F)}{\varepsilon_F^{\frac{d}{2}-1} \varepsilon_F^{\frac{d}{2}}} C_d, \quad (23)$$

$$T_d = \frac{\varepsilon_F}{k} \left(\frac{2}{C_d d} \right)^{\frac{2}{d}}, \quad (24)$$

kjer d predstavlja število dimenzij. Vrednosti konstant C_d so:

$$C_1 = (1 - \sqrt{2})\sqrt{\pi}\zeta\left(\frac{1}{2}\right) \approx (1 - \sqrt{2})\sqrt{\pi}(-1,46035), \quad (25)$$

$$C_2 = \ln(2), \quad (26)$$

$$C_3 = \frac{1}{4}(2 - \sqrt{2})\sqrt{\pi}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx \frac{1}{4}(2 - \sqrt{2})\sqrt{\pi}2,612, \quad (27)$$

kjer je $\zeta(x)$ Zeta funkcija.