

# NOTER & OPGAVER

## I

# STATISTISK FYSIK

Henrik Smith og Jens Jensen

Ørsted Laboratoriet. September 1995

# Indhold

<b>1</b>	<b>Entropi og temperatur</b>	<b>1</b>
1.1	Ligevægt og temperatur . . . . .	1
1.2	Entropi og tilstandstæthed . . . . .	3
1.3	Lagrange-multiplikatorer . . . . .	5
1.4	Opgaver . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Termodynamiske potentialer</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Fermioner</b>	<b>18</b>
3.1	Tilstandstæthed . . . . .	18
3.1.1	Periodiske grænsebetingelser . . . . .	21
3.2	Ideal gas af fermioner . . . . .	23
3.3	Sommerfeld-udviklingen . . . . .	25
3.4	Fermi-gas ved lave temperaturer . . . . .	26
3.5	Fermi-gas ved høje temperaturer . . . . .	28
3.6	Magnetisme: fra cgs- til SI-systemet . . . . .	30
3.7	Opgaver . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Bosoner</b>	<b>41</b>
4.1	Gittersvingninger . . . . .	41
4.1.1	Normalsvingninger . . . . .	42
4.1.2	Fononer . . . . .	45
4.1.3	Gittervarmefylde . . . . .	48
4.2	Spinbølger . . . . .	52
4.3	Ideal gas af bosoner . . . . .	55
4.4	Opgaver . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Klassiske gasser</b>	<b>65</b>
<b>A</b>	<b>Appendix</b>	<b>67</b>

Denne opgavesamling i statistisk fysik indeholder opgaver, der har været stillet i perioden 1984-1991, suppleret med afsnit, der uddyber de anvendte metoder. Lærebogen i kurset er L.D. Landau og E.M. Lifshitz "Statistical Physics", part 1, 3rd edition, Pergamon Press 1980.

Fysisk Laboratorium, 2. januar 1992,  
Henrik Smith og Jens Jensen

Der er foretaget Nogle få rettelser, men ellers er dette et uændret optryk af versionen fra 1992. Jens Jensen, Ørsted Laboratorium, 6. september 1995.

# 1 Entropi og temperatur

## 1.1 Ligevægt og temperatur

Spinsystemer er velegnede til at illustrere temperaturbegrebet. I det følgende skal vi se på ligevægten mellem to delsystemer, der hver består af magnetiske ioner med spin  $1/2$ , anbragt på bestemte pladser i et krystallinsk gitter. Systemerne er påvirket af et ydre magnetfelt  $B$ . For de enkelte magnetiske ioner er energien  $+\mu B$  eller  $-\mu B$ , afhængigt af om spinnet peger i modsat eller samme retning som feltet (vi antager, at spinnet og momentet peger i samme retning).

Lad os først betragte et isoleret system af  $N$  ioner, idet  $N$  for nemheds skyld antages at være et lige tal. Antallet af måder, hvorpå en konfiguration med  $(N/2+m)$  spin i den ene retning (og  $(N/2 - m)$  i den anden) kan fremkomme, er

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{(N/2 + m)!(N/2 - m)!}. \quad (1.1)$$

Systemets energi er givet ved det overskud  $2m$  af spin, der peger i feltets retning eller

$$E = -2m\mu B. \quad (1.2)$$

Når  $m$  er meget mindre end  $N$ , kan vi benytte følgende approksimation til (1.1)

$$\Delta\Gamma \simeq \frac{N!}{[(N/2)!]^2} e^{-2m^2/N}. \quad (1.3)$$

Gyldigheden af denne approksimation ses ved at benytte

$$\begin{aligned} \ln \frac{N!}{(\frac{N}{2} + m)!(\frac{N}{2} - m)!} \\ \simeq N(\ln 2 - \frac{1}{2}[(1 + \frac{2m}{N}) \ln(1 + \frac{2m}{N}) + (1 - \frac{2m}{N}) \ln(1 - \frac{2m}{N})]) \\ \simeq N(\ln 2 - \frac{2m^2}{N^2}), \end{aligned} \quad (1.4)$$

der eftervises ved brug af Stirlings formel (se Appendix A) og rækkeudvikling af logaritme-funktionen. Bemærk, at

$$2^N \simeq g_{\max} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2m^2/N} dm,$$

hvor  $g_{\max}$  er  $N!/[(N/2)!]^2$ .

Vi skal nu se, hvad der sker, når ét spinsystem (energi  $E_1$ , antal spin  $N_1$ ) bringes i kontakt med et andet (energi  $E_2$ , antal spin  $N_2$ ), således at de to systemer kan udveksle energi. Vi opskriver den statistiske vægt  $\Delta\Gamma(N, m)$  for totalsystemet svarende

til et samlet partikeltal  $N = N_1 + N_2$  og en energi, der er  $E(m) = E_1(m_1) + E_2(m_2)$ . Da  $m_1 + m_2$  er givet ved den faste værdi  $m$ , bliver den statistiske vægt

$$\Delta\Gamma(N, m) = \sum_{m_1} \Delta\Gamma_1(N_1, m_1) \Delta\Gamma_2(N_2, m - m_1). \quad (1.5)$$

Det fremgår nu, at de enkelte led i summen er proportionale med

$$e^{-2m_1^2/N_1} e^{-2(m-m_1)^2/N_2}, \quad (1.6)$$

der har maksimum, når den afledede af eksponenten med hensyn til  $m_1$  er nul. Den tilhørende værdi af  $m_1$  ses at være

$$m_1 = \bar{m}_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} m, \quad (1.7)$$

mens

$$m_2 = \bar{m}_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} m = m - \bar{m}_1. \quad (1.8)$$

Idet entropien af delsystemerne er givet ved

$$S_i = N_i \left( \ln 2 - \frac{2m_i^2}{N_i^2} \right) \quad ; \quad i = 1, 2 \quad (1.9)$$

inden de to delsystemer bringes i kontakt, ser vi at den mest sandsynlige tilstand for totalsystemet (bestående af de to delsystemer, der kan udveksle energi) fremkommer, når

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (1.10)$$

Betingelsen (1.10) udtrykker, at temperaturerne af de to delsystemer er ens, når totalsystemet er i ligevægt, svarende til den mest sandsynlige tilstand givet ved  $m_1 = \bar{m}_1$ ,  $m_2 = m - \bar{m}_1$ .

### Øvelse

Vis at tilvæksten i entropi er proportional med  $(m_1 - \bar{m}_1)^2$ , når de to delsystemer bringes i kontakt med hinanden, og find størrelsen af proportionalitetskonstanten.

Vi har ovenfor fundet den mest sandsynlige værdi af  $m_1$  og vil nu bestemme spredningen, idet vi vil finde sandsynligheden for, at  $m_1$  adskiller sig fra den mest sandsynlige værdi med et bestemt beløb  $\delta$ . Sagt på en anden måde, vi vil undersøge fordelingen af  $\delta$  defineret ved

$$\delta = m_1 - \bar{m}_1 = \bar{m}_2 - m_2. \quad (1.11)$$

Ved at rækkeudvikle  $\Delta\Gamma_1\Delta\Gamma_2$  i (1.5) omkring dens maksimum, ses det at faktoren

$$e^{-2\delta^2/N_1 - 2\delta^2/N_2} \quad (1.12)$$

angiver forholdet mellem værdien af  $\Delta\Gamma_1\Delta\Gamma_2$  for et givet  $\delta$  og maksimumsværdien hørende til  $\delta = 0$ .

Vælger vi  $N_1 = N_2 = 10^{24}$  og  $\delta = 10^{14}$  bliver (1.12) lig med

$$e^{-40000} = 10^{-17372}. \quad (1.13)$$

Dette tal er så lille, at sandsynligheden for at observere en fluktuation af den angivne størrelsesorden kan sættes til at være nul. Universets alder er 'kun'  $10^{18}$  s, og selvom man kan regne med, at systemets tilstand kan ændre sig  $10^{36}$  gange i sekundet (hvis relaksationstiden for et enkelt af de i alt  $10^{24}$  spin antages at være  $10^{-12}$ s) betyder dette, at vi skulle vente  $10^{17336}$ s for at se så stor en værdi af  $\delta$ ! I praksis er sandsynligheden derfor nul.

Helt anderledes stiller sagen sig, hvis  $\delta = 10^{12}$ . Som vi kunne vente, er det størrelsen af  $\delta$  i sammenligning med  $\sqrt{N}$ , der er afgørende for, om fluktuationerne omkring den mest sandsynlige værdi har nogen betydning.

## 1.2 Entropi og tilstandstæthed

I det følgende skal vi se, hvorledes entropien af en **fortyndet** ideal gas kan bestemmes ud fra tilstandstætheden. For en fortyndet ideal gas af  $N$  identiske partikler er antallet af tilstande  $\Gamma(E)$  med energi mindre end  $E$  givet ved

$$\Gamma(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N, \quad (1.14)$$

hvor integrationen udstrækkes over området afgrænset af

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E.$$

Partiklernes masse kaldes  $m$ . Faktoren  $N!$  i nævneren i (1.14) tager hensyn til, at de  $N$  partikler er identiske. Da partiklerne ikke er skelnelige, må vi regne to konfigurationer, der blot adskiller sig ved, at to partikler i f. eks.  $\vec{r}_1, \vec{p}_1$  og  $\vec{r}_2, \vec{p}_2$  er byttet om, for samme tilstand. Det samlede antal tilstande fås derfor ved at dividere forholdet mellem faserumsvolumenet og  $h^{3N}$  med antallet af permutationer  $N!$  af de  $N$  identiske partikler.

Ved at indføre rumfanget  $C_d$  af en enhedskugle i  $d$  dimensioner<sup>1</sup> bliver  $\Gamma$  givet ved

$$\Gamma(E) = \frac{V^N (2mE)^{3N/2}}{h^{3N} N!} C_{3N}. \quad (1.15)$$

---

<sup>1</sup>Vi kan udtrykke volumen af en kugle i  $d$  dimensioner ved gammafunktionen  $\Gamma(z)$  (der ikke må forveksles med den ovenfor indførte funktion  $\Gamma(E)$ ) ved følgende ræsonnement: Idet volumen af en  $d$ -dimensional kugle med radius  $r$  betegnes  $V_d = C_d r^d$ , er kuglens overfladeareal  $S_d$  åbenbart

Tilstandstætheden  $\Gamma' = d\Gamma/dE$  er da

$$\Gamma' = \frac{3N\Gamma}{2E}, \quad (1.16)$$

og antallet af tilstande  $\Delta\Gamma$  hørende til intervallet  $\Delta E$  er dermed

$$\Delta\Gamma = \Gamma'\Delta E = \frac{3N\Gamma}{2E}\Delta E. \quad (1.17)$$

Har vi f. eks.  $10^{19}$  argonatomer i et volumen  $V$  på  $1 \text{ cm}^3$  ved stuetemperatur, ser man, at  $\Gamma(E)$  for  $E = 3NkT/2$  (se nedenfor) er et fantastisk stort tal. Som det vil fremgå, er det ligegyldigt, om vi identificerer entropien (divideret med  $k$ ) med  $\ln \Delta\Gamma$  eller med  $\ln \Gamma$ , idet

$$\ln \Delta\Gamma = \ln(3N/2) + \ln(\Delta E/E) + \ln \Gamma. \quad (1.18)$$

De to første led på højre side af (1.18) er helt forsvindende i sammenligning med det sidste, der ved brug af Stirlings formel kan skrives som

$$\ln \Gamma = N[\ln(V/N) + 3 \ln(E/N)/2 + \text{konst.}]. \quad (1.19)$$

Bemærk, at nævneren  $N!$  i (1.14) sikrer, at entropien bliver en ekstensiv størrelse. Entropien er da givet ved

$$S = k \ln \Gamma \simeq Nk[\ln(V/N) + 3 \ln(E/N)/2]. \quad (1.20)$$

Strengt taget bør vi beholde konstanten fra (1.19) i (1.20) for at kunne tage logaritmen af dimensionsløse tal. Denne konstant er imidlertid uden betydning for den afledede af entropien med hensyn til  $E$ , givet ved

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{3Nk}{2E}. \quad (1.21)$$

Ligeledes fås

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{Nk}{V}. \quad (1.22)$$

---

$S_d(r) = dV_d(r)/dr = dC_d r^{d-1}$ . Integralet

$$I_d = \int dx_1 \cdots \int dx_d e^{-a(x_1^2 + \cdots + x_d^2)}$$

kan udregnes på to forskellige måder, i) ved direkte integration over de variable  $x_1, x_2, \dots, x_d$ , hvoraf det følger, at  $I_d = (\pi/a)^{d/2}$ , og ii) ved overgang til sfæriske koordinater, hvorved integralet bliver

$$I_d = \int_0^\infty dr S_d(r) e^{-ar^2} = C_d \Gamma(1 + d/2) a^{-d/2}.$$

Heraf følger, at  $C_d = (\pi)^{d/2}/\Gamma(1 + d/2)$ .

Idet (1.21) identificeres med  $1/T$  og (1.22) med  $P/T$ , hvor  $T$  er den absolutte temperatur, mens  $P$  er trykket, ses det, at (1.22) er tilstandsligningen for en fortyndet ideal gas, mens (1.21) angiver sammenhængen mellem gassens middelenergi og temperaturen.<sup>2</sup>

### 1.3 Lagrange-multiplikatorer

Når en funktion skal maksimeres under hensyn til givne bånd, er det bekvemt at benytte Lagrange-multiplikatorer. I det følgende skal vi anvende metoden på en funktion af to variable, men brugen af Lagrange-multiplikatorer kan uden videre generaliseres til funktioner af flere variable.

Lad os forsøge at finde maksimum for funktionen  $F(x, y)$  under hensyn til, at de to variable  $x$  og  $y$  ikke er uafhængige, men tilfredsstiller betingelsen

$$A(x, y) = 0. \quad (1.23)$$

På grund af båndet (1.23) er  $y$  en funktion af  $x$ ,  $y = y(x)$ , hvad der medfører, at  $F$  er en funktion alene af  $x$ . En nødvendig betingelse for, at funktionen har maksimum, er derfor

$$\frac{dF(x, y(x))}{dx} = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} \frac{dy(x)}{dx} = 0. \quad (1.24)$$

Ifølge (1.23) er den afledede af  $A(x, y(x))$  med hensyn til  $x$  lig med nul,

$$\frac{dA}{dx} = \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial y} \frac{dy(x)}{dx} = 0, \quad (1.25)$$

hvoraf  $dy/dx$  kan findes og indsættes i (1.24). Hermed bliver betingelsen (1.24) givet ved

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial A/\partial x}{\partial A/\partial y} = 0. \quad (1.26)$$

Vi skal nu se, at man får samme resultat som (1.26) ved at behandle  $x$  og  $y$  som uafhængige variable og maksimere funktionen

$$G(x, y) = F(x, y) - \alpha A(x, y), \quad (1.27)$$

hvor  $\alpha$  er en konstant. Vi har nemlig

$$0 = \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial A}{\partial x}, \quad (1.28)$$

og

$$0 = \frac{\partial G}{\partial y} = \frac{\partial F}{\partial y} - \alpha \frac{\partial A}{\partial y}. \quad (1.29)$$

---

<sup>2</sup>I modsætning til Landau og Lifshitz benytter vi her i noterne og opgaverne en temperaturskala og ikke en energiskala for  $T$ , dvs. Boltzmanns konstant  $k$  er medtaget i alle udtryk.



Ved elimination af  $\alpha$  i (1.28–29) fås resultatet (1.26). Man kalder  $\alpha$  for en Lagrange-multiplikator.

### Øvelse

Som konkret eksempel på funktionen  $F$  kan vi tage  $F = e^{-x^2-y^2}$ , mens båndet (1.23) antages at være  $x + y = c$ , hvor  $c$  er en konstant. Opstil ligningerne svarende til (1.28–29) og bestem funktionens maksimumsværdi.

## 1.4 Opgaver

### Opgave 1.1 (Sommer 84)

He-atomets første eks citerede tilstand, der er en spin-triplet, har energien 19,82 eV relativt til grundtilstanden. Bestem den relative befolkning af de to tilstande for heliumgas i termisk ligevægt ved  $T = 10^4$  K.

### Opgave 1.2

Vi betragter  $N$  ioner med spin  $1/2$  anbragt i et krystallinsk gitter. Hver ion har et magnetisk moment, der er givet ved at momentets projektion på en akse defineret ved det ydre magnetfelt  $\vec{B}$  antager de to værdier  $\pm\mu$ . Energien af en spin-op ion er således  $-\mu B$ , mens spin-ned ionens energi tilsvarende er  $\mu B$ . Totalenergien svarende til  $N_1$  spin-op og  $N - N_1$  spin-ned ioner er således

$$E = (N - 2N_1)\mu B = \varepsilon N \mu B.$$

Systemets tilstand angives makroskopisk ved totalenergien og magnetiseringen  $(2N_1 - N)\mu$ . Den statistiske vægt  $\Delta\Gamma$  og dermed entropien  $S = k \ln \Delta\Gamma$  bestemmes ved at finde hvor mange mikrotilstande, der svarer til en given makroskopisk tilstand.

- Begrund, at  $\Delta\Gamma = N!/N_1!(N - N_1)!$ .
- Benyt Stirlings formel  $\ln N! \simeq N \ln(N/e)$  til at finde entropien som funktion af  $E$ .
- Tegn funktionen  $S(E)$ . Angiv hvorledes temperaturen varierer på kurven.

### Opgave 1.3

Denne opgave handler om krystaldefekter i faste stoffer. Ved det absolutte nulpunkt er atomerne i faste stoffer ordnet i et regelmæssigt gitter (se fig. 1.1 (a)).

En tilstand, hvori et af de indre atomer er vandret ud til overfladen (fig. 1.1 (b)) repræsenterer en højere energi. Dannelsesenergien af en sådan defekt kaldes  $\varepsilon (> 0)$ .

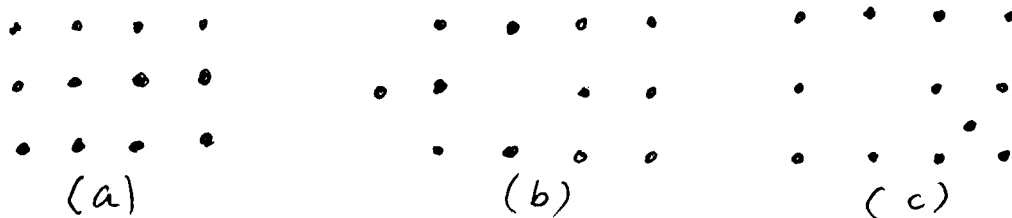


Figure 1.1: Gitter og gitterdefekter

For en krystal med  $N$  atomer og  $N_d$  defekter er dannelsesenergien  $E = N_d \varepsilon$ , forudsat at  $N_d \ll N$ .

a) Bestem den statistiske vægt af en makrotilstand med  $N$  atomer og  $N_d$  defekter. Find den tilhørende entropi  $S(N_d)$ .

b) Angiv temperaturen i ligevægt, udtrykt ved  $N, N_d$  og  $\varepsilon$  (benyt Stirlings formel).

c) Vurder  $N_d/N$  for  $\varepsilon = 1$  eV og i)  $T = 290$  K samt ii)  $T = 1000$  K.

d) Diskuter tilfældet vist på fig. 1.1 (c), hvor defekterne fremkommer ved, at interstitielle pladser besættes (antallet af interstitielle pladser er lig antallet af gitterpladser), og angiv den statistiske vægt udtrykt ved  $N$  og  $N_d$ .

#### Opgave 1.4

I den statistiske fysik har man ofte brug for at kende  $N!$  og  $\ln N!$ . En god approksimation til  $N!$  er givet ved Stirlings formel

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N} \sqrt{2\pi N},$$

der tit kan erstattes med den noget grovere tilnærmelse

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N}$$

svarende til

$$\ln N! \simeq N \ln N - N. \quad (1.30)$$

i) Vurder gyldigheden af de to tilnærmede udtryk for  $N = 4$  og  $N = 20$ . I denne opgave vil vi undersøge antallet af forskellige måder, på hvilke 50 sorte og 50 hvide kugler kan anbringes på bestemte pladser. På fig. 1.2 er vist et ordnet arrangement af disse 100 kugler i en kasse. Rystes kassen grundigt, inden kuglerne på ny ligger i

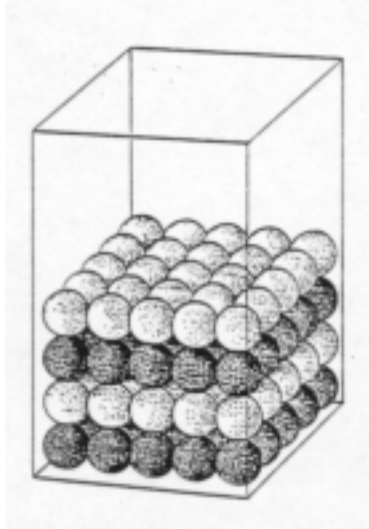


Figure 1.2: Sorte og hvide kugler i en kasse

fire lag, vil vi forvente, at kuglerne ikke længere er ordnet efter farve, og vi ville blive **meget** overraskede, hvis gentagne rystelser af kassen førte til et ordnet arrangement.

ii) Find antallet af forskellige måder, hvorpå de 100 kugler kan være anbragt. På hvor mange forskellige måder kunne kuglerne anbringes, hvis de var nummererede fra 1 til 100?

iii) Lad os nu forestille os, at vi har et (uendeligt) reservoir af lige mange hvide og sorte kugler, hvorfra vi (med bind for øjnene) trækker netop 100, der anbringes i kassen. Find det samlede antal måder  $m$ , hvorpå kuglerne kan anbringes. Bestem antallet  $g$  af forskellige arrangementer bestående af  $N_s$  sorte og  $N_h = 100 - N_s$  hvide kugler. Vis, at  $g$  antager sin maksimale værdi  $g_{\max}$ , når  $N_s = N_h$  og bestem denne samt forholdet  $g_{\max}/m$ .

iiii) Find forholdet  $g_{\max}/m$ , når det totale antal kugler  $N$  er 10000, og angiv dets værdi, når  $N$  er meget stor (f. eks. Avogadros tal). Find tilsvarende værdien af  $\ln g_{\max}/\ln m$ , når  $N$  er meget stor. Skitser  $g/g_{\max}$  som funktion af  $N_s/N$  for forskellige værdier af  $N$ , f. eks. 20, 100 og 1000.

### Opgave 1.5

I denne opgave skal vi se på sammenhængen mellem det klassiske faserum og antallet af kvantetilstande.

i) Find volumen af det klassiske faserum inden for en flade, hvorpå energien er konstant lig med  $E$ , for en partikel med masse  $M$ , der bevæger sig i det éndimensionale harmoniske oscillatorpotential  $V(x) = Kx^2/2$ . Vis, at antallet af kvantetilstande med energi mindre end  $E$  er givet ved det fundne volumen divideret med Plancks konstant  $h$ , forudsat at  $E$  er meget større end  $\hbar\sqrt{K/M}$ . Gælder reglen også, hvis partiklen bevæger sig i et 'halvt' oscillatorpotential svarende til, at  $V = \infty$  for  $x < 0$ ?

ii) Vi betragter nu en todimensional harmonisk oscillator svarende til en partikel med masse  $M$ , der bevæger sig i potentialet  $V(x, y) = K_1x^2/2 + K_2y^2/2$ . Find faserumsvolumenet inden for en flade, hvorpå energien er konstant lig med  $E$ , og vis, at antallet af kvantetilstande med energi mindre end  $E$  for store energier er givet ved det fundne volumen divideret med  $h^2$  (volumenet af en enhedskugle i et  $d$ -dimensionalt rum er som vist i fodnoten p. 4 givet ved  $\pi^{d/2}/\Gamma(1 + d/2)$ , hvor  $\Gamma$  er gammafunktionen).

iii) For en partikel i en kasse giver brugen af periodiske randbetingelser anledning til reglen (3.24). Vis at denne regel indebærer, at antallet af tilstande med energi mindre end  $E$  er lig det klassiske faserumsvolumen divideret med  $h^3$ , når energien er tilstrækkelig stor (hvor stor skal energien være?).

iiii) Som et sidste eksempel skal vi undersøge bevægelsen af en partikel med masse  $M$  i potentialet

$$V(x) = -V_0 \text{ for } 0 < x < a, \quad V(x) = 0 \text{ for } x > a, \quad V(x) = \infty \text{ for } x < 0,$$

hvor  $V_0$  er en positiv konstant. Hvor stor skal  $V_0$  være, hvis der netop skal være én bunden tilstand? Find størrelsen af det klassiske faserum for bevægelse i brønden svarende til den fundne værdi af  $V_0$ . Sammenlign med det symmetriske tilfælde,  $V = 0$  for  $x < 0$ .

### Opgave 1.6

Legeringen  $\beta$ -messing består af lige dele kobber og zink. Kobber- og zinkatomerne kan sidde ordnet som vist på fig. 61(a) i Landau og Lifshitz (p. 448) eller uordnet som vist på fig. 61(b). Atomerne er anbragt i et kubisk gitter, der kaldes rumcentreret, fordi der udover de otte hjørneatomer i enhedscellen er anbragt et atom i cellens midte. Antallet af atomer per celle er 2, idet hvert hjørneatom tilhører otte celler.

Ligevægtstilstanden af  $\beta$ -messing er den, hvori den fri energi  $F = E - TS$  er mindst mulig. Selv om det energimæssigt kan være en fordel, at atomerne sidder ordnet som på fig. 61 (a), vil entropiledet  $-TS$  ved endelige temperaturer alt i alt kunne mindske den fri energi, selv om det koster noget indre energi at øge uordenen. Ved tilstrækkeligt høje temperaturer bliver legeringen helt uordnet. Dette sker, når temperaturen overstiger en kritisk temperatur  $T_c$ , der for  $\beta$ -messing er 741 K. Ved temperaturer under  $T_c$  er  $\beta$ -messing delvist ordnet. Graden af orden bliver større, jo lavere temperaturen er. Ved det absolutte temperaturnulpunkt er legeringen helt ordnet, således at hvert zinkatom er omgivet af otte kobberatomer og omvendt.

Vi skal i det følgende beregne graden af orden som funktion af temperaturen på basis af en meget simpel model. Lad os kalde den ene slags atomer for  $A$ -atomer og den anden for  $B$ -atomer. Pladserne i gitteret benævnes  $a$ -pladser svarende til atomer på enhedscellernes hjørner og  $b$ -pladser svarende til atomer i cellernes midte. Med  $\alpha$  betegnes den brøkdelen af  $a$ -pladser, der er besat med  $A$ -atomer. Når  $\alpha$  er 1, er legeringen fuldkommen ordnet, mens  $\alpha = 1/2$  svarer til fuldkommen uorden. I stedet for  $\alpha$  vil vi (i overensstemmelse med Landau og Lifshitz, p. 449) som ordensparameter benytte  $\eta$  defineret ved  $\eta = 2\alpha - 1$ . Åbenbart svarer fuldstændig uorden til  $\eta = 0$ , mens fuldstændig orden svarer til  $\eta = \pm 1$ .

a) Vis, at hvert atom har otte nærmeste naboer. Hvorledes er atomerne anbragt, hvis  $\eta = -1$ ?

Parameteren  $\eta$  beskriver den gennemsnitlige orden eller ‘fjernordenen’ (engelsk: long-range order), men ikke den tendens, der kan være til at et  $A$ -atom lokalt omgiver sig med  $B$ -atomer. Denne ‘nærorden’ (short-range order) kan forventes at spille en rolle også over  $T_c$ , men vi skal i det følgende ikke tage hensyn til denne.

Den totale energi tilnærmes ved summen af bindingsenergiene for nærmeste-nabo par. Når vi ser bort fra nærordenseffekter, er antallet af  $A - A$  par givet ved

$$N_{AA} = \frac{1}{2}zN\alpha(1 - \alpha) = \frac{1}{8}zN(1 - \eta^2), \quad (1)$$

hvor  $N$  er det samlede antal atomer. Parameteren  $z$  er koordinationstallet, der er defineret som antallet af nærmeste naboer (for det rumcentrerede kubiske gitter er  $z = 8$ ).

b) Begrund resultatet (1).

Med  $E_{AA}$ ,  $E_{AB}$  og  $E_{BB}$  betegnes bindingsenergiene for henholdsvis  $A - A$ ,  $A - B$  og  $B - B$  par. Der ses bort fra bidraget til den totale energi fra atomernes vibration om deres positioner i gitteret.

c) Vis, at den totale energi er givet ved

$$E = \frac{N}{2}z[(E_{AA} + E_{BB})(1 - \alpha)\alpha + E_{AB}(\alpha^2 + (1 - \alpha)^2)]. \quad (2)$$

d) Begrund, at entropien  $S$  er givet ved

$$S = -kN[\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)]. \quad (3)$$

Den fri energi er  $F = E - TS$ . I det følgende skal vi undersøge forskellen  $\Delta F = F(\eta) - F(0)$  i fri energi mellem den ordnede og den uordnede fase.

e) Bestem  $\Delta F$  som funktion af  $\eta$ . Angiv en rækkeudvikling af  $\Delta F$ , der er gyldig for små værdier af  $\eta$ , til og med fjerde orden i  $\eta$ . Resultatet skal udtrykkes ved den karakteristiske energi  $E_0$  defineret ved

$$E_0 = z(E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}), \quad (4)$$

der forudsættes at være positiv. At  $E_0$  er positiv indebærer, at legeringen er ordnet ved det absolutte temperaturnulpunkt.

f) Benyt den under e) fundne rækkeudvikling af  $\Delta F$  til at bestemme  $T_c$  og temperaturafhængigheden af  $\eta$  lige under  $T_c$  ved at minimere  $\Delta F$  med hensyn til  $\eta$ . Find den eksponent  $\beta$ , der karakteriserer temperaturafhængigheden af  $\eta$  ifølge  $\eta \propto (T_c - T)^\beta$ .

g) Beregn (eventuelt ved hjælp af en lommeregner) temperaturafhængigheden af den værdi af  $\eta$ , der minimerer  $\Delta F$ , og skitser resultatet som funktion af  $T/T_c$ .

Den målte værdi af  $\beta$  er  $0,305 \pm 0,005$ . Vi vender siden tilbage til betydningen af denne uoverensstemmelse mellem teori og eksperiment.

### Opgave 1.7

En krystal indeholder  $N$  spin-1 ioner. Projektionen af en ions magnetiske moment på en given akse kan antage værdierne  $\pm\mu$  og  $0$ . Krystallen antages at befinde sig i termisk ligevægt i et homogent ydre magnetfelt  $B$ . Find det magnetiske moment af krystallen som funktion af temperaturen  $T$ . Der ses bort fra vekselvirkningen mellem de magnetiske ioner. Diskuter grænserne  $\mu B \ll kT$  og  $\mu B \gg kT$ . Sammenlign resultatet med spin-1/2 tilfældet (jf. opg. 1.2).

### Opgave 1.8

En krystal indeholder  $N$  spin-1/2 ioner. Krystallen kan være magnetisk ordnet, idet ionerne antages at være påvirket dels af et ydre magnetfelt (magnetisk feltstyrke  $H$ ), dels af et middelfelt hidrørende fra de øvrige ioner. De to mulige energiværdier af en ion er givet ved  $\pm\mu B_{\text{eff}} = \pm(\mu\mu_0 H + k\Theta M/M_0)$ , hvor  $M$  er krystallens totale magnetiske moment og  $M_0 = \mu N$  er mætningsmagnetiseringen. Her repræsenterer det andet led middelfeltet, hvis størrelse afhænger af konstanten  $\Theta$ , der er bestemt

af vekselvirkningen mellem ionerne. Vakuumpermeabiliteten betegnes med  $\mu_0$ . Der tages kun hensyn til vekselvirkningen mellem ionerne igennem middelfeltet. Vis, at krystallens magnetiske moment  $M$  er givet ved

$$M = \mu N \tanh(\mu\mu_0 H/kT + \Theta M/TM_0).$$

Find temperaturafhængigheden af  $M$ , når  $H = 0$  (smlgn. opgave 1.6).

### Opgave 1.9 (Sommer 91)

$N$  atomer er placeret i et fast gitter, og hvert atom har 4 energi-egentilstande, nummereret 1–4, med energierne  $\varepsilon_1 = 0$ ,  $\varepsilon_2 = \Delta$  og  $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 2\Delta$ . Sandsynligheden for at et atom er i den  $i$ 'te tilstand betegnes  $n_i$ . Med et kraftigt elektromagnetisk felt præpareres systemet således at  $n_1 = n_2 = 1/2$ , mens  $n_3 = n_4 = 0$ .

a) Hvad er den indre energi  $E_0$  og entropi  $S_0$  af dette system?

Systemet isoleres fra omgivelserne, og vil efter et stykke tid komme i ligevægt.

b) Angiv sandsynlighederne  $n_i$  i ligevægtstilstanden; udtrykt ved  $x \equiv e^{-\Delta/kT}$ , hvor  $T$  er sluttemperaturen. Bestem temperaturen  $T$ , den fri energi  $F$  og entropien  $S$  for ligevægtstilstanden; udtrykt ved  $N$  og  $\Delta$  (og  $k$ ). Sammenlign  $S$  med startværdien  $S_0$  samt systemets maksimale entropi  $S_\infty$ . Angiv sluttemperaturen  $T$  (i kelvin) for  $\Delta = 25$  meV.

### Opgave 1.10

I udviklingen af teorien for faseovergange har et bestemt modelsystem spillet en afgørende rolle. Modellen har fået navn efter E. Ising, der i 1925 undersøgte dens egenskaber i én dimension. Som vi skal se i det følgende, er der imidlertid ingen faseovergang i én dimension. Ising-modellen fik derfor først for alvor betydning, da Lars Onsager i 1944 fandt den eksakte løsning i det todimensionale tilfælde. Onsagers løsning viste, at der i to dimensioner optræder en faseovergang ved en bestemt temperatur. En tilsvarende løsning for den tredimensionale Ising-model er ikke fundet. I stedet har man benyttet forskellige tilnærmelser baseret på numerisk behandling af endelige systemer, rækkeudvikling for høje temperaturer og andre metoder. I 1971 viste Kenneth G. Wilson, hvorledes den fra feltteorien kendte renormalisationsgruppe kunne benyttes til bestemmelse af kritiske eksponenter som parameteren  $\beta$ , der i opgave 1.6 blev fundet ved en tilnærmet metode, den såkaldte middelfeltteori. F. eks. er det muligt at beregne kritiske eksponenter ved rækkeudvikling i parameteren  $\varepsilon = 4 - d$ , hvor  $d$  angiver dimensionen. For disse

arbejder, der førte til et gennembrud i forståelsen af andenordens faseovergange, modtog Wilson Nobelprisen i 1982.

I det følgende skal vi undersøge den éndimensionale Ising-model i et ydre magnetfelt og vise, hvorledes tilstandssummen og dermed de termodynamiske funktioner kan beregnes eksakt.

Vi betragter en éndimensional model for  $N$  spin, der er anbragt på en lineær kæde (jf. (151.1) i Landau og Lifshitz),

$$E\{\sigma\} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (1)$$

Her angiver  $E\{\sigma\}$  energien af en bestemt konfiguration specificeret ved de variable  $\sigma_i$ , der kan antage værdierne  $\pm 1$ . Konstanten  $J$  er forudsat at være positiv, således at den laveste energi fremkommer, når alle de variable  $\sigma_i$  er  $+1$  eller  $-1$ . Vi benytter periodiske grænsebetingelser  $\sigma_1 = \sigma_{N+1}$ . Bemærk forskellen mellem (1) og Hamilton-operatoren senere i afsnit 4.2 (der benævnes Heisenberg-modellen). Forskellen svarer åbenbart til, at kun  $z$ -komponenten af de atomare spin er medtaget i (1).

Vi ønsker nu at beregne tilstandssummen svarende til udtrykket (151.2) i Landau og Lifshitz. Det er bekvemt at definere nye variable  $s_i$ , der er defineret ved at  $s_i = 1$ , hvis  $\sigma_i = \sigma_{i+1}$  og  $s_i = -1$ , hvis  $\sigma_i = -\sigma_{i+1}$ .

a) Udtryk tilstandssummen ved de variable  $s_i$  og vis, at den bliver givet ved resultatet

$$Z = [2 \cosh(J/kT)]^N, \quad (2)$$

hvis randeffekter negligeres.

b) Find ud fra (2) den fri energi, entropien, varmekapaciteten og den indre energi.

Vi tænker os nu, at spinnene foruden den indbyrdes kobling også er påvirket af et magnetfelt, svarende til, at leddet

$$-B \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (3)$$

er føjet til (1). Her er  $B$  en konstant, der er proportional med størrelsen af den magnetiske induktion. Det er nu ikke længere muligt at benytte de variable  $s_i$  til at udtrykke tilstandssummen på simpel form. I stedet definerer vi matricen  $P$  ved

$$P_{\sigma,\sigma'} = \exp[j\sigma\sigma' + b(\sigma + \sigma')/2]. \quad (4)$$

Matricelementerne er åbenbart

$$P_{1,1} = e^{j+b}, \quad P_{-1,-1} = e^{j-b} \quad (5)$$



og

$$P_{1,-1} = P_{-1,1} = e^{-j}, \quad (6)$$

hvor de dimensionsløse konstanter  $j$  og  $b$  er defineret ved  $j = J/kT$  og  $b = B/kT$ .

c) Vis, at tilstandssummen  $Z$  er lig med sporet af matricen  $P^N$  og dermed givet ved

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (7)$$

hvor  $\lambda_1$  og  $\lambda_2 (< \lambda_1)$  er egenværdierne for matricen  $P$  givet ved (7). Angiv  $Z$  som funktion af  $J$  og  $B$  samt temperaturen  $T$ . Sammenlign resultatet med (2) og begrund, at kun det første led på højresiden af (7) bidrager til de termodynamiske størrelser.

d) Find den fri energi og magnetiseringen som funktion af  $B$ . Sammenlign resultatet i tilfældet  $J = 0$  med opgaverne 1.7 og 1.2.

## 2 Termodynamiske potentialer

Dette kapitel indeholder en oversigt over de forskellige termodynamiske potentialer. De har alle den egenskab at de er minimale i ligevægtstilstanden, mht. enhver variation af de tilstandsparametre der i de enkelte tilfælde er benyttet som uafhængige variable (fastlagt ved de ydre betingelser).

Tilstandsparametrene deles op i par af intensive og ekstensive variable,  $(T, S)$ ,  $(-P, V)$ ,  $(\mu, N)$  og generelt  $(\lambda, \Lambda)$ , således at produktet af de to variable i hvert par har dimensionen energi. Definitionsmæssigt<sup>3</sup> er

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N,\Lambda} \quad ; \quad -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N,\Lambda} \quad ; \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V,\Lambda} \quad ; \quad \lambda = \left(\frac{\partial E}{\partial \Lambda}\right)_{S,V,N} \quad (2.1)$$

og  $E = E(S, V, N, \Lambda)$  er en éntydig funktion af de ekstensive variable, således at

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \lambda d\Lambda \quad (2.2)$$

er det fuldstændige differential af  $E$ . Idet  $E = E(S, V, N, \Lambda)$  kun afhænger af de ekstensive variable, kan (2.2) uden videre integreres ved benyttelse af Eulers integrationsmetode: Gøres systemet  $\kappa$  gange større, uden at de intensive parametre ændres, vil alle de ekstensive variable blive ganget med  $\kappa$ , dvs. at energien er en homogen funktion af første orden (jf. øverst side 71 i lærebogen; en homogen funktion af  $n$ 'te orden er defineret ved at  $\Phi(\kappa x, \kappa y, \dots) = \kappa^n \Phi(x, y, \dots)$ )

$$\kappa E = E(\kappa S, \kappa V, \kappa N, \kappa \Lambda). \quad (2.3)$$

Differentieres denne ligning mht.  $\kappa$ , fås (idet vi har negligeret en arbitrær integrationskonstant)

$$E = S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N,\Lambda} + V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N,\Lambda} + N\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V,\Lambda} + \Lambda\left(\frac{\partial E}{\partial \Lambda}\right)_{S,V,N}, \quad (2.4)$$

som betyder at vi har

(i) Den indre energi:

$$E = E(S, V, N, \Lambda) = TS - PV + \mu N + \lambda \Lambda$$

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \lambda d\Lambda.$$

---

<sup>3</sup>Bemærk, at Landau og Lifshitz såvel som opgaverne i dette hæfte anvender betegnelsen  $E$  for den termodynamiske indre energi. Den anbefalede betegnelse for indre energi er i dag  $U$ , se "Symbols, Nomenclature and Fundamental Constants in Physics" (1987 revision), der er udgivet af International Union of Pure and Applied Physics og optrykt i tidsskriftet *Physica*, bind 146A, side 1-68 (1987).

De to ligninger er udgangspunktet for konstruktionen af andre termodynamiske potentialer:

(ii) Helmholtz' fri energi:  $F = E - TS$  og dermed  $dF = dE - TdS - SdT$  eller

$$F = F(T, V, N, \Lambda) = -PV + \mu N + \lambda \Lambda$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \lambda d\Lambda.$$

(iii) Gibbs' fri energi<sup>4</sup>:  $\Phi = F + PV$  eller

$$\Phi = \Phi(T, P, N, \Lambda) = \mu N + \lambda \Lambda$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN + \lambda d\Lambda.$$

(iv) Enthalpien (varmefunktionen)<sup>5</sup>:  $W = E + PV$  eller

$$W = W(S, P, N, \Lambda) = TS + \mu N + \lambda \Lambda$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN + \lambda d\Lambda.$$

(v) Det store termodynamiske potential:  $\Omega = F - \mu N$  eller

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu, \Lambda) = -PV + \lambda \Lambda$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu + \lambda d\Lambda.$$

Metoden, der er benyttet ved omformningen af ét termodynamisk potential til et andet, kaldes for en Legendre transformation. Vi kan tillige indføre andre potentialer, hvor  $\lambda$ , og ikke  $\Lambda$ , er den uafhængige variable. Eulers udtryk for den indre energi viser at hvert enkelt energiprodukt  $E$ ,  $ST$ ,  $PV$ ,  $\dots$  er en éntydig funktion af de andre, dvs. at  $dE$ ,  $d(ST)$ ,  $d(PV)$ ,  $\dots$  alle er fuldstændige differentialer, hvilket f.eks. ikke gælder for  $\delta Q = TdS$  eller  $\delta R = -PdV$ .<sup>6</sup>

---

<sup>4</sup>Den anbefalede betegnelse for Gibbs' fri energi er  $G$ .

<sup>5</sup>Den anbefalede betegnelse for enthalpien er  $H$ .

<sup>6</sup>Inkluderes det magnetiske bidrag til den indre energi (defineret som middelværdien af Hamilton-operatoren) er  $dE = dE_0 - \vec{M} \cdot d\vec{H}$ , hvor  $dE_0$  er givet ved (2.2). Dvs. at vi her har et bidrag til den indre energi, hvor den uafhængige variabel, det magnetiske felt  $\vec{H}$ , er en intensiv størrelse. Vi kan derfor ikke integrere denne ligning umiddelbart, men udnytter vi at  $d(\vec{M} \cdot \vec{H})$  er et fuldstændigt differential har vi dels, at den magnetiske enthalpi  $dW_M = dE + d(\vec{M} \cdot \vec{H}) = d(E + \vec{M} \cdot \vec{H})$ , eller  $W_M = E + \vec{M} \cdot \vec{H}$ , og dels at denne funktion kun afhænger af ekstensive størrelser,  $dW_M = dE_0 + \vec{H} \cdot d\vec{M}$ . Integreres det sidste udtryk ved hjælp af Eulers metode fås,  $W_M = E_0 + \vec{H} \cdot \vec{M}$ , og dermed at  $E = E(S, V, N, \vec{H}) = E_0 = TS - PV + \mu N$ . Bemærk, at den omstændighed, at  $\vec{H}$  ikke optræder eksplicit i udtrykket for  $E$ , **ikke** betyder at  $E$  er uafhængig af  $\vec{H}$ , blot at afhængigheden er givet indirekte gennem de resterende tilstandsvariable.

Disse udtryk for de termodynamiske potentialer er vigtige, både i den integrerede og den differentielle version. F.eks. har vi, i det tilfælde hvor vi kan se bort fra variabelparret  $(\lambda, \Lambda)$ , at  $PV = -\Omega$ , og fra differentialet  $d\Omega$ , at

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S = -S(V, \mu) \quad (2.5)$$

og tilsvarende fra  $dF$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S = -S(V, N). \quad (2.5')$$

Dette fører til at varmekapaciteten ved fastholdt volumen  $V$  og kemisk potential  $\mu$  er givet ved

$$C_{V,\mu} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -T\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial T^2}\right)_{V,\mu}, \quad (2.6)$$

og tilsvarende

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \quad (2.6')$$

ved fastholdt volumen og partikeltal  $N$ .

### 3 Fermioner

Opgaverne i dette kapitel vedrører ideale gasser bestående af identiske fermioner, hvis bølgefunktion er antisymmetrisk over for ombytning af to vilkårlige partikler. Ved bestemmelse af de forskellige termodynamiske størrelser for sådanne ideale Fermi-gasser erstattes summen over de mulige kvantetilstande for en enkelt partikel med integration over den tilhørende energi. Begrebet tilstandstæthed, der er emne for de følgende to afsnit, er derfor af central betydning. Desuden er det ofte af interesse at finde de termodynamiske størrelser ved temperaturer, der er lave i forhold til Fermi-temperaturen  $T_F$  (Fermi-energien divideret med Boltzmanns konstant). I afsnit 3.3 gennemgås den såkaldte Sommerfeld-udvikling, der er en systematisk metode til bestemmelse af termodynamiske størrelser som en Taylor-række i parameteren  $T/T_F$ , og den anvendes i afsnit 3.4. Den modsatte grænse,  $T \gg T_F$  er behandlet i afsnit 3.5.

#### 3.1 Tilstandstæthed

Det er ofte en fordel at forestille sig, at et kvantemekanisk system er lukket inde i en kasse i stedet for at antage, at hele rummet er tilgængeligt for dets bevægelse. Baggrunden for dette er blandt andet, at det ved anvendelsen af kvantemekanikken på makroskopiske systemer er af betydning at vide, hvorledes fysiske størrelser afhænger af systemets volumen. På den anden side er det klart, at man ved at lukke systemet inde i en kasse principielt komplicerer beskrivelsen. Begrebet fri partikel er ikke umiddelbart foreneligt med, at kun en del af rummet er til rådighed for partiklens bevægelse, og man kan derfor ikke uden videre benytte impulsen, der er en bevægelseskonstant for en fri partikel, til at karakterisere partiklens mulige tilstande i kassen.

Vejen ud af dette dilemma er at benytte periodiske randbetingelser. Hvis kassen er defineret ved, at partiklens potentielle energi er uendelig stor uden for kassens volumen, må bølgefunktionen være nul på kassens overflader. En direkte brug af denne grænsebetingelse forhindrer os imidlertid i at benytte egentilstande for impulsoperatoren. I stedet vil vi forlange, at bølgefunktionen er periodisk, så at dens værdi på et punkt af en overflade er den samme som dens værdi på den modstående.

I det følgende vil vi diskutere den kvantemekaniske bevægelse af en fri partikel i én dimension og i dette tilfælde sammenligne de sædvanlige grænsebetingelser med de periodiske. Som vi skal se, fører brugen af de to forskellige grænsebetingelser til samme fysiske resultat, når 'kassen' er valgt tilstrækkelig stor, så at energiniveauerne ligger tæt. Fordelen ved brug af periodiske grænsebetingelser er, at de gør det

muligt at benytte egentilstande for impulsoperatoren, hvad der simplificerer kvantemekanikkens anvendelser på makroskopiske systemer.

Vi skal bestemme løsningerne til Schrödinger-ligningen for en partikel med masse  $m$ , der bevæger sig i et potential  $V(x)$  givet ved

$$V(x) = 0, \quad 0 < x < L; \quad V(x) = \infty, \quad x > L, \quad x < 0 \quad (3.1)$$

idet vi for nemheds skyld har valgt værdien af den potentielle energi i kassens indre som nulpunkt. Schrödinger-ligningen i området  $0 < x < L$  bliver hermed

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} = k^2\psi, \quad (3.2)$$

hvor  $k^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2$ . Den fuldstændige løsning til (3.2) er

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (3.3)$$

Først vil vi antage, at partiklens bølgefunktion er nul på overfladen svarende til punkterne  $x = 0$  og  $x = L$ . Herved bliver bølgefunktionen proportional med  $\sin kx$ , hvor  $k$  skal tilfredsstillе betingelsen

$$k = n\frac{\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.4)$$

De tilhørende energiegenverdier er givet ved

$$\varepsilon_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}. \quad (3.5)$$

For en elektron, der befinder sig i et område af udstrækning  $L = 1$  cm, er forskellen mellem det  $n$ 'te og det  $(n-1)$ 'te energiniveau meget lille. For  $n \gg 1$  er denne forskel  $n\hbar^2\pi^2/mL^2$ , der ses at være  $n$  gange  $10^{-33}$  Joule, en meget lille værdi, selv når  $n$  er stor. Vi kan derfor i praksis opfatte energiegentilstandene som et kontinuum og indføre det vigtige begreb tilstandstæthed ved følgende betragtning: til intervallet  $\Delta k$  svarer ifølge (3.4) et antal tilstande, der er  $\Delta n = L\Delta k/\pi$ . Antallet  $G(\varepsilon)$  af tilstande med energi mindre end  $\varepsilon$  er ifølge (3.5)

$$G(\varepsilon) = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (3.6)$$

Tilstandstætheden<sup>7</sup>  $g(\varepsilon)$  er defineret ved, at

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{dG}{d\varepsilon}d\varepsilon \quad (3.7)$$

---

<sup>7</sup>Bemærk at  $g(\varepsilon)$  er tilstandstætheden for en enkelt partikel. Må ikke forveksles med  $\Gamma' = d\Gamma/dE$  i afsnit 1.2, som er den samlede tilstandstæthed for  $N$  partikler.

er antallet af tilstande med energi mellem  $\varepsilon$  og  $\varepsilon + d\varepsilon$ . Af (3.6–7) ses da, at

$$g(\varepsilon) = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon\hbar^2}}. \quad (3.8)$$

I det betragtede tilfælde aftager tilstandstætheden åbenbart for voksende energi. Dette resultat afspejler, at partiklen kun bevæger sig i én dimension. I det følgende skal vi vise, at tilstandstætheden hørende til bevægelse i to eller tre dimensioner er henholdsvis uafhængig af energien og proportional med kvadratroden af denne.

Idet vi fortsat benytter de grænsebetingelser, at bølgefunktionen forsvinder på kassens overflade, kan ovenstående umiddelbart generaliseres til både to og tre dimensioner. I to dimensioner bevæger partiklen sig inden for et område afgrænset af ulighederne  $0 < x < L$  og  $0 < y < L$ . Bølgefunktionen har da formen

$$\psi(x) \propto \sin(\pi n_x x/L) \sin(\pi n_y y/L),$$

hvor  $n_x$  og  $n_y$  er hele, positive tal. Antallet af tilstande, der har energi mindre end  $\varepsilon$ , er givet ved

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{4} \pi k^2 \frac{L^2}{\pi^2}, \quad (3.9)$$

hvor

$$k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}. \quad (3.10)$$

Grunden til at faktoren  $1/4$  optræder i (3.9) er, at kvantetallene  $n_x$  og  $n_y$  kun kan antage positive værdier. Tilstanden, der fremkommer ved for eksempel at erstatte  $n_x$  med  $-n_x$ , er ikke lineært uafhængig af den oprindelige tilstand, da den blot adskiller sig ved et fortegn. Tilstandstætheden, der er defineret ved (3.7), fremkommer ved at differentiere (3.9) med hensyn til energien og bliver derfor uafhængig af energien. Endelig fås for bevægelse i tre dimensioner, at

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} k^3 \frac{L^3}{\pi^3}, \quad (3.11)$$

hvor  $k$  som før er givet ved (3.10). Det ses af (3.11), at tilstandstætheden i det tredimensionale tilfælde vokser med energien som kvadratroden af  $\varepsilon$ .

Det bemærkes, at vi ved bestemmelsen af tilstandstætheden ikke har taget hensyn til, at elektronen har et spin. Da spinkvantetallet kan antage to værdier, skal ovenstående resultater multipliceres med 2, hvis de anvendes på elektroners eller andre spin- $\frac{1}{2}$  partiklers bevægelse. Lad os imidlertid her udelade elektronens spin af vore overvejelser og vende os mod at diskutere brugen af de periodiske grænsebetingelser.

### 3.1.1 Periodiske grænsebetingelser

Den fuldstændige løsning til Schrödinger-ligningen for bevægelsen af en fri partikel i én dimension er anført i (3.3). I stedet for at forlange, at bølgefunktionen er nul på overfladen svarende til punkterne  $x = 0$  og  $x = L$ , vil vi nu pålægge en periodisk grænsebetingelse

$$\psi(x = 0) = \psi(x = L). \quad (3.12)$$

Fysisk set kunne en sådan grænsebetingelse realiseres ved, at man føjer endepunkterne af det éndimensionale område sammen til en ring. En tilsvarende konstruktion lader sig ikke udføre i tre dimensioner, og det er derfor bedre at betragte brugen af periodiske grænsebetingelser som en approksimation, der er tilstrækkelig nøjagtig, når det drejer sig om volumenegenskaber, men som ikke gør det muligt at udtale sig om bølgefunktionernes udseende ved selve overfladen. Vi skal nu vise, at brugen af de periodiske grænsebetingelser (3.12) fører til nøjagtig det samme udtryk for tilstandstætheden som fundet ovenfor i (3.8).

Den fuldstændige løsning til Schrödinger-ligningen (3.2) er en superposition af tilstande, der er egenfunktioner for impulsoperatoren med egenværdier givet ved henholdsvis  $\hbar k$  og  $-\hbar k$ . Vi ønsker nu at beskrive partiklens bevægelse ved normerede tilstande, der er egenfunktioner for impulsoperatoren, svarende til bølgefunktionerne

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}. \quad (3.13)$$

En bølgefunktion som (3.13) kan ikke bringes til at være nul i punkterne  $x = 0$  og  $x = L$ . Brugen af de periodiske grænsebetingelser (3.12) giver imidlertid, at

$$k = n \frac{2\pi}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.14)$$

Bemærk, at de tilladte værdier af  $k$  ifølge (3.14) ligger i den dobbelte indbyrdes afstand i forhold til de værdier, der er givet ved (3.4). Antallet af tilstande inden for et energiinterval  $\Delta\varepsilon$  er imidlertid det samme i de to tilfælde, da  $k$  ifølge (3.14) antager både positive og negative værdier. Bestemmes tilstandstætheden ud fra (3.14) fås derfor atter resultatet (3.8).

For at illustrere brugen af periodiske grænsebetingelser skal vi afslutte denne diskussion af en fri partikel i en kasse ved igen at bestemme tilstandstætheden, denne gang ved brug af egentilstande for impulsoperatoren. For at gøre dimensionens betydning klar skal vi formulere problemstillingen i  $d$  dimensioner og angive tilstandstætheden i tilfældene  $d = 1, 2$  og  $3$ .

Udgangspunktet for bestemmelsen af tilstandstætheden er egentilstandene for impulsoperatoren

$$|\vec{k}\rangle. \quad (3.15)$$



De tilhørende egenverdier for impulsoperatoren er  $\hbar\vec{k}$ , hvor  $\vec{k}$  er en  $d$ -dimensional vektor. Brugen af de periodiske grænsebetingelser svarende til (3.12) medfører, at hver af komponenterne af  $\vec{k}$  tilfredsstiller en betingelse som (3.14). Vi vælger kassens sider til at have samme længde  $L$ , selv om dette naturligvis ikke er nødvendigt. Som det vil fremgå, er det i alle tilfælde kassens volumen (der i det betragtede tilfælde er  $L^d$ ), der indgår i resultatet for tilstandstætheden. De normerede bølgefunktioner, der svarer til tilstandsvektorerne (3.15), er

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^d}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (3.16)$$

og generaliseres (3.14) fås at volumenet i  $\vec{k}$ -rummet, svarende til én tilstand, er

$$\Delta\Omega = \frac{(2\pi)^d}{L^d} \quad (3.17)$$

I den statistiske mekanik er man ofte ude for at skulle summere over tilstande, der er mærket med  $\vec{k}$ . En sådan sum kan derfor omdannes til et integral efter forskriften

$$\sum_{\vec{k}} \cdots = \int \cdots \frac{d\vec{k}}{\Delta\Omega} = \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int \cdots d\vec{k}. \quad (3.18)$$

I mange tilfælde (men ikke altid) vil det være en fordel at omdanne integralet over  $\vec{k}$ -rummet til et energiintegral, hvilket gør det naturligt at indføre tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$ . Hvis vi medtager at partiklerne har et spin  $s$ , vil hver enkelt  $\vec{k}$ -tilstand normalt være  $(2s + 1)$  gange udartet, og idet  $\sigma$  betegner en spintilstand har vi at

$$\sum_{\vec{k},\sigma} \cdots = (2s + 1) \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int \cdots d\vec{k} = \int \cdots g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.19)$$

hvor  $(2s + 1) = 2$  for elektroner ( $s = \frac{1}{2}$ ). Denne ligning kan omformes til en mere symbolsk men eksplicit ligning til bestemmelse af tilstandstætheden, ved at  $\cdots$  erstattes med deltafunktionen  $\delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon)$  og integrationsvariablen  $\varepsilon$  i det sidste integral med  $\varepsilon_{\vec{k}}$ :

$$g(\varepsilon) = \sum_{\vec{k},\sigma} \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon) = (2s + 1) \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon) d\vec{k}. \quad (3.20)$$

For at bestemme  $g(\varepsilon)$  må vi kende relationen mellem  $\vec{k}$  og  $\varepsilon_{\vec{k}}$ . For frie partikler er

$$k(\varepsilon_{\vec{k}}) = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_{\vec{k}}}{\hbar^2}} \quad \text{og} \quad dk = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2\varepsilon_{\vec{k}}}} d\varepsilon_{\vec{k}}, \quad (3.21)$$

hvor  $d\vec{k}$  afhænger af dimensionen

$$d\vec{k} = \begin{cases} 2 dk & ; & d = 1 \\ 2\pi k dk & ; & d = 2 \\ 4\pi k^2 dk & ; & d = 3. \end{cases} \quad (3.22)$$

Bemærk faktoren 2 i én dimension, som dukker op fordi den éndimensionale bølgevektor kan antage både positive og negative værdier, jf. (3.14), mens  $k = k(\varepsilon)$  pr. definition (3.21) kun gennemløber de positive værdier. Indsættes disse relationer i udtrykket for  $g(\varepsilon)$  fås, at for **frie** partikler er

$$g(\varepsilon) = (2s + 1) \cdot \begin{cases} \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} & ; & d = 1 \\ \frac{L^2 m}{2\pi\hbar^2} & ; & d = 2 \\ \frac{L^3}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\frac{m^3\varepsilon}{2}} & ; & d = 3 \end{cases} \quad (3.23)$$

i overensstemmelse med de tidligere resultater.

Tilstandstætheden kan også bestemmes ved at beregne stamfunktionen  $G(\varepsilon)$  og benytte  $g(\varepsilon) = dG(\varepsilon)/d\varepsilon$ , (3.7).  $G(\varepsilon)$  er antallet af tilstande hvis energi er mindre end  $\varepsilon$ . Dvs. beregnes volumenet  $\Omega_{\vec{k}}$  af det (eller de) område(r) i  $\vec{k}$ -rummet for hvilke  $\varepsilon_{\vec{k}} \leq \varepsilon$  er

$$G(\varepsilon) = (2s + 1)\Omega_{\vec{k}}/\Delta\Omega = (2s + 1)\frac{L^d}{(2\pi)^d}\Omega_{\vec{k}}. \quad (3.24)$$

$\Omega_{\vec{k}}$  er en funktion af  $\vec{k}(\varepsilon)$ , og for at udregne den afledede mht. energien har man igen brug for ‘dispersionsrelationen’  $\varepsilon = \varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}}$ .

*Som det fremgår af ovenstående, er tilstandstæthed et rent kvantemekanisk begreb, der ikke må forveksles med statistiske fordelinger som Fermi- og Bose-fordelingen.*

## 3.2 Ideal gas af fermioner

Indføres tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  kan  $\Omega$  for en ideal gas af fermioner, (53.4) i lærebogen, skrives<sup>8</sup>

$$\Omega = -kT \sum_{\vec{q}, \sigma} \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon_{\vec{q}})/kT}] = kT \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \ln [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon, \quad (3.25)$$

---

<sup>8</sup>Lærebogens formelle kvantetal  $k$  er her erstattet med tilstandsparametrene  $\vec{q}, \sigma$ .  $q$  er indført for at undgå en forveksling mellem bølgetallet og Boltzmanns konstant. Af samme årsag ser man ofte at Boltzmanns konstant betegnes  $k_B$ .

hvor  $f(\varepsilon) = 1/[\exp\{(\varepsilon - \mu)/kT\} + 1]$  er Fermi-funktionen, og benyttes

$$\partial f(\varepsilon)/\partial\varepsilon = -f(\varepsilon)[1 - f(\varepsilon)]/kT \quad (3.26)$$

fås ved en partiel integration:

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} G(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon \quad ; \quad G(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (3.27)$$

hvor stamfunktionen til tilstandstætheden  $G(\varepsilon) \propto V$  og  $f(\varepsilon)$  afhænger af  $\mu$  og  $T$ . Det kemiske potential fastlægges af (middel-)værdien af  $N$ , som er givet ved<sup>9</sup>:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.28)$$

Den indre energi er

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.29)$$

Som vi har set ovenfor er tilstandstætheden for **frie** partikler (i tre dimensioner) 0 for  $\varepsilon < 0$  og proportional med  $\varepsilon^{1/2}$  for  $\varepsilon > 0$ , eller

$$g(\varepsilon) = a \varepsilon^{1/2} \quad \text{dvs.} \quad G(\varepsilon) = \frac{2}{3}a \varepsilon^{3/2} = \frac{2}{3} \varepsilon g(\varepsilon). \quad (3.30)$$

Indføres dette udtryk for  $G(\varepsilon)$  i (3.27) og sammenlignes med ligning (3.29) fås ligning (56.8) i bogen:

$$\Omega = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{3} \varepsilon g(\varepsilon)f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{2}{3} E \quad \text{eller} \quad PV = \frac{2}{3} E, \quad (3.31)$$

idet  $\Omega$  er identisk med  $-PV$ . En klassisk gas (Boltzmann-fordelt) opfylder også denne relation, idet  $E = \frac{3}{2}NkT$  og  $PV = NkT$ . Bemærk at hvis  $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^\alpha$  bliver  $G(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)/(\alpha + 1)$  og dermed  $PV = E/(\alpha + 1)$ . F.eks. har vi i den relativistiske grænse at  $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$  og dermed  $PV = \frac{1}{3}E$  (61.5).

Indføres variabelen  $z = \varepsilon/T$  og benytter vi at  $a \propto V$  fås  $G(\varepsilon) = VT^{3/2}\tilde{G}(z)$  eller at

$$\Omega = VT^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}(z)n_{\pm}(z; \mu/T)T dz = VT^{5/2}I(\mu/T). \quad (3.32)$$

Erstattes  $T$  med  $\kappa T$  og  $\mu$  med  $\kappa\mu$  bliver  $\Omega/V$  ganget med  $\kappa^{5/2}$ , dvs. at  $\Omega/V$  er en homogen funktion af orden 5/2 i de variable  $\mu$  og  $T$ .

---

<sup>9</sup>Ligning (3.28) bestemmer  $\mu$  éntydigt, idet  $N$  er en monotont voksende funktion af  $\mu$ . Den afledede af  $N$  mht.  $\mu$  er  $\partial N/\partial\mu = \int g(\varepsilon)(-\partial f/\partial\varepsilon) d\varepsilon > 0$ , idet begge faktorer i integralet er  $\geq 0$ .

### 3.3 Sommerfeld-udviklingen

Til udregning af integraler, hvori Fermi-funktionen

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (3.33)$$

indgår, kan den såkaldte Sommerfeld-udvikling benyttes. Lad der være givet et integral af formen

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.34)$$

hvor  $\phi$  er nul i nedre grænse. Ved partiel integration indføres stamfunktionen

$$\Phi(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \phi(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (3.35)$$

så at

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (3.36)$$

Man finder af (3.33), at

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{4kT \cosh^2\{(\varepsilon - \mu)/2kT\}}. \quad (3.37)$$

Bredden af funktionen (3.37) er af størrelsesordenen  $kT$ , mens maksimumsværdien er  $1/4kT$ , og idet

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = f(-\infty) - f(\infty) = 1 \quad (3.38)$$

har vi, at minus den afledede af Fermi-funktionen er en deltafunktion i grænsen  $T = 0$  (hvor  $\mu = \varepsilon_F$ ):

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon_F - \varepsilon) \quad ; \quad \text{for } T = 0. \quad (3.39)$$

Ved lave temperaturer bliver funktionen (3.37) hurtigt forsvindende lille når vi fjerner os fra  $\varepsilon = \mu$ , dvs. vi må kunne erstatte  $\Phi(\varepsilon)$  i ligning (3.36) med en rækkeudvikling i  $(\varepsilon - \mu)$ :

$$\Phi(\varepsilon) \simeq \Phi(\mu) + (\varepsilon - \mu)\Phi'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu)^2\Phi''(\mu) + \dots, \quad (3.40)$$

idet ' angiver den afledede med hensyn til  $\varepsilon$ . Da den afledede af Fermi-funktionen er en lige funktion af  $(\varepsilon - \mu)$ , er det kun nødvendigt at medtage lige potenser af  $(\varepsilon - \mu)$ , bidraget fra de ulige forsvinder ved integrationen. Det betyder at  $I$  ikke indeholder noget led lineært i  $T$ , og til anden orden i  $T$  fås ( $\Phi''(\mu) = \phi'(\mu)$ ):

$$I = \Phi(\mu) + \frac{1}{2}(kT)^2 I_2 \phi'(\mu). \quad (3.41)$$

Den dimensionsløse konstant  $I_2$  er defineret nedenfor.

Resultatet (3.41) er de første led i Sommerfeld-udviklingen. Ved anvendelse af denne udvikling får vi brug for at kende værdien af integraler af typen

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n}{4 \cosh^2 x/2} dx \quad (3.42)$$

for lige værdier af  $n$ , og for  $n = 0, 2$  og  $4$  er

$$I_0 = 1; I_2 = \frac{\pi^2}{3}; I_4 = \frac{7\pi^4}{15}, \quad (3.43)$$

hvor  $I_2$  og  $I_4$  er i overensstemmelse med Appendix A, idet  $I_n$  kan omskrives til:

$$I_n = 2n \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x + 1} dx \quad ; \quad n = 2, 4, \dots$$

I de følgende opgaver er der kun brug for at kende  $I_0$  og  $I_2$ .

### 3.4 Fermi-gas ved lave temperaturer

Fermi-energien  $\varepsilon_F$  defineres som  $\varepsilon_F \equiv \mu(T = 0)$ . I grænsen  $T = 0$  er  $f(\varepsilon) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ , dvs. 1 for  $\varepsilon < \varepsilon_F$  og 0 for  $\varepsilon > \varepsilon_F$ . Når  $T = 0$  er alle tilstande, hvis energier er mindre end Fermi-energien, besat af en fermion. For frie partikler, hvor bølgetallet  $k$  vokser monotont med energien, er de besatte tilstande ved  $T = 0$  alle dem hvis bølgetal opfylder  $k \leq k_F$ , hvor

$$\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m. \quad (3.44)$$

Fermi-energien kan bestemmes ved at benytte ligning (3.28) i grænsen  $T = 0$ :

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} a \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} a \varepsilon_F^{3/2}. \quad (3.45)$$

Vi kan også udregne  $N$  direkte i  $\vec{k}$ -rummet:

$$N = \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{\vec{k}}^{k \leq k_F} 1 = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k_F^3 / 3 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (3.46)$$

(bemærk at hver tilstand i  $\vec{k}$ -rummet er "g" =  $2s + 1 = 2$  gange udartet), eller

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} \quad \text{og} \quad \varepsilon_F = (3\pi^2 N/V)^{2/3} \hbar^2 / 2m. \quad (3.47)$$

For elektroner i metaller er  $k_F$  af størrelsesordenen  $1 \text{ \AA}^{-1}$  svarende til  $\varepsilon_F = 3.81 \text{ eV}$  (eller  $T_F \simeq 44\,200 \text{ K}$ ). Ved brug af udtrykket (3.47) for  $\varepsilon_F$  fås fra (3.45), at

$$a = \frac{3N}{2\varepsilon_F^{3/2}} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} = 2 \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{m^3}{2}} \quad (3.48)$$

i overensstemmelse med (3.23).

Formlernes kompleksitet i bogen, for en gas af frie fermioner, kan reduceres en del ved at benytte  $\varepsilon_F$  eller  $g(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$  som parameter, men bemærk at  $\varepsilon_F$  er en funktion af  $N$  og  $V$ ,  $\varepsilon_F \propto (N/V)^{2/3}$ . F.eks. har vi i grænsen  $T = 0$ , at

$$E(0) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon a \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} a \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (57.6)$$

og

$$P = \frac{2}{3} E/V = \frac{2}{5} \varepsilon_F N/V, \quad (57.7)$$

og dermed  $\Omega = -\frac{2}{5} N \varepsilon_F$ .

Når  $T > 0$  men  $T \ll T_F$ , hvor Fermi-temperaturen er defineret som  $T_F = \varepsilon_F/k$ , kan vi benytte Sommerfeld-udviklingen (3.41) gennemgået i forrige afsnit:

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \simeq \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu), \end{aligned} \quad (3.49)$$

hvor det første integral er lig  $N$ , (3.45), og antager vi at  $(\mu - \varepsilon_F) \propto (kT)^2$  har vi til anden orden i  $kT$ , at

$$N = N + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_F) \quad (3.50)$$

eller, i overensstemmelse med antagelsen,

$$\mu(T) - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} (kT)^2. \quad (3.51)$$

Benytter vi Sommerfeld-udviklingen til at beregne den indre energi fås

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \simeq \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [g(\mu) + \mu g'(\mu)] \\ &\simeq E(0) + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)], \end{aligned} \quad (3.52)$$

eller når (3.51) benyttes

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\varepsilon_F) \quad (3.53)$$

til anden orden i  $kT$ , hvor  $E(0)$  og  $g(\varepsilon_F)$  afhænger af  $N$  og  $V$ . Den indre energi bestemmer varmekapaciteten, (2.6'), og vi får

$$C_{V,N} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(\varepsilon_F). \quad (3.54)$$

$C_{V,N}$  vokser lineært med temperaturen proportionalt med tilstandstætheden på 'Fermi-overfladen',  $g(\varepsilon_F)$ , som er af størrelsesordenen  $N/\varepsilon_F$ . Det betyder at  $C_{V,N}$  normalt vil være af størrelsesordenen  $\sim NkT/T_F$ , dvs. meget lille i gyldighedsområdet  $T \ll T_F$ , sammenlignet med varmekapaciteten af en éatomig klassisk gas,  $\frac{3}{2}Nk$ . Den lineære opførsel betyder at

$$S = \int_0^T (C_{V,N}/T') dT' = C_{V,N}. \quad (3.55)$$

Betragter vi frie fermioner med tilstandstætheden  $g(\varepsilon) = a\varepsilon^{1/2}$ , reduceres resultaterne til

$$\begin{aligned} \mu &= \varepsilon_F - \frac{1}{12}\varepsilon_F(\pi T/T_F)^2 \\ E &= \frac{3}{5}N\varepsilon_F + \frac{1}{4}N\varepsilon_F(\pi T/T_F)^2 \\ C_{V,N} &= \frac{1}{2}\pi^2 NkT/T_F, \end{aligned}$$

svarende til (58.6) i lærebogen. og yderligere er

$$F = F(T, V, N) = E - TS = \frac{3}{5}N\varepsilon_F - \frac{1}{4}N\varepsilon_F(\pi T/T_F)^2 \quad (3.56)$$

svarende til (58.3). I stedet for at benytte lærebogens fremgangsmåde til at udlede et udtryk for  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$  ud fra  $F$  (i bogen er situationen den omvendte), vil vi her opstille udtrykket (58.2) på en direkte men også mere besværlig måde. Fra ligning (3.32) har vi at

$$\Omega(T, V, \mu) = \alpha_0 V \mu^{5/2} + \alpha_2 V \mu^{1/2} (kT)^2 + \dots,$$

som vi kan sammenholde med at  $\Omega = -\frac{2}{3}E$ . Når  $T = 0$  fås  $\alpha_0 V \mu^{5/2} = \alpha_0 V \varepsilon_F^{5/2} = -\frac{2}{5}N\varepsilon_F$  eller  $\alpha_0 = -\frac{2}{5}(N/V)\varepsilon_F^{-3/2} = -4\sqrt{2}m^{3/2}/15\pi^2\hbar^3$ . I ordenen  $T^2$  fås  $\alpha_0 V \mu^{5/2} = \alpha_0 V \varepsilon_F^{5/2} + \frac{5}{2}\alpha_0 V \varepsilon_F^{3/2}(\mu - \varepsilon_F) = \alpha_0 V \varepsilon_F^{5/2} + N(\pi kT)^2/12\varepsilon_F$  og dermed at  $N\pi^2/12\varepsilon_F + \alpha_2 V \varepsilon_F^{1/2} = -\frac{2}{3}N\pi^2/4\varepsilon_F$ , som fører til  $\alpha_2 = -\sqrt{2}m^{3/2}/6\hbar^3$  eller

$$\Omega = -\frac{4\sqrt{2}m^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} V \mu^{5/2} - \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{6\hbar^3} V \mu^{1/2} (kT)^2 \quad (3.57)$$

i overensstemmelse med (58.2).

### 3.5 Fermi-gas ved høje temperaturer

I det følgende skal vi se, hvorledes man kan foretage en rækkeudvikling i parameteren  $T_F/T$  ved høje temperaturer. Antallet  $N$  af fermioner er givet ved

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon, \quad (3.58)$$

hvor  $g(\varepsilon)$  er tilstandstæthed. For en ikke-relativistisk gas af frie fermioner, der bevæger sig i tre dimensioner, er

$$g(\varepsilon) = a\varepsilon^{1/2} \quad ; \quad \varepsilon \geq 0, \quad (3.59)$$

hvor  $a$ , (3.48), er en konstant, der er proportional med volumenet  $V$ .

Energien  $E$  er givet ved

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon. \quad (3.60)$$

Vi vil beregne  $E$  ved høje temperaturer, når partikeltallet  $N$  er holdt fast. Indføres  $x = \exp(\mu/kT)$  og gør vi den antagelse at  $x \ll 1$  (eller  $\mu < -10 kT$ ), kan Fermi-funktionen rækkeudvikles som følger

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \frac{x e^{-\varepsilon/kT}}{1 + x e^{-\varepsilon/kT}} \simeq x e^{-\varepsilon/kT} - x^2 e^{-2\varepsilon/kT}. \quad (3.61)$$

For at kunne angive  $E$  som funktion af temperaturen, må vi finde temperaturvariationen af  $\mu$ , der er bestemt af, at antallet af partikler er  $N$ . Indsættes den tilnærmede Fermi-funktion i udtrykket for  $N$  fås

$$\begin{aligned} N &\simeq \int_0^{\infty} a\varepsilon^{1/2} (x e^{-\varepsilon/kT} - x^2 e^{-2\varepsilon/kT}) d\varepsilon \\ &= a(kT)^{3/2} x \int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz - a(kT/2)^{3/2} x^2 \int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz, \end{aligned} \quad (3.62)$$

hvor integralet, Appendix A, er lig  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ , eller

$$N = A(x - x^2/2\sqrt{2}) \quad ; \quad A = a(kT)^{3/2}\Gamma(3/2). \quad (3.63)$$

Løses ligningen mht.  $x$  fås

$$x = \frac{N}{A} + \frac{x^2}{2\sqrt{2}} \simeq \frac{N}{A} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{N}{A}\right)^2 \quad (3.64)$$

til anden orden i  $(N/A)$ . Resultatet betyder at  $x \propto T^{-3/2} \rightarrow 0$  for  $T \rightarrow \infty$ , og dermed at vores startbetingelse er gyldig ved høje temperaturer. Udregnes den indre energi på tilsvarende måde fås:

$$E = B(x - x^2/4\sqrt{2}) \quad ; \quad B = a(kT)^{5/2}\Gamma(5/2) = \frac{3}{2}kT A \quad (3.65)$$

eller til anden orden i  $(N/A)$

$$E = B \left[ \frac{N}{A} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{N}{A}\right)^2 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{N}{A}\right)^2 \right],$$

og dermed

$$E = \frac{3}{2}NkT \left[ 1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N}{A} \right]. \quad (3.66)$$

Indsættes  $A$ , med  $a$  givet ved (3.48), og benyttes  $PV = \frac{2}{3}E$ , (3.31), fås tilstandsligningen (56.15) i Landau og Lifshitz.



### 3.6 Magnetisme: fra cgs- til SI-systemet

I Landau og Lifshitz "Statistical Physics" (LL) bruges cgs-enheder. Nedenfor vises det, hvorledes formlerne i afsnit 52 og 59 skal ændres for at være gyldige i SI-systemet.

I stedet for det totale magnetiske moment  $\vec{\mathcal{M}}$ , der er størrelsen på venstresiden af (52.1) i LL, indføres magnetiseringen  $\vec{M} = \vec{\mathcal{M}}/V$ , hvor  $V$  er det totale volumen (jf. Reitz, Milford og Christy, p. 186). Magnetiseringen  $\vec{M}$  er altså en 'magnetisk momenttæthed', dvs. det magnetiske moment per volumenenhed (bemærk, at det totale magnetiske moment i opgave 1.8 er betegnet med  $M$ ). Tilsvarende indføres susceptibiliteten  $\chi$  som en dimensionsløs størrelse, der knytter magnetiseringen  $\vec{M}$  til den magnetiske feltstyrke  $\vec{H}$  ved  $\vec{M} = \chi\vec{H}$ . Der gælder altså

$$\vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{H}, \quad (3.67)$$

hvor  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$  betegner vacuumpermeabiliteten (bemærk, at  $1 \text{ H/m} = 1 \text{ m kg} / \text{s}^2 \text{A}^2$ , der kan benyttes til kontrol af, at de beregnede susceptibiliteter er dimensionsløse).

Overgangen til SI-systemet kræver, at lyshastigheden  $c$  fjernes fra alle formler i de nævnte afsnit. Bohr-magnetonen, der i LL er kaldt  $\beta$ , bliver således

$$\beta = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (3.68)$$

hvor  $e$  er (den numeriske værdi af) elementarladningen, mens  $m$  er elektronmassen.

I stedet for LL (52.1) fås

$$\vec{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \left( \frac{\partial F}{\partial \vec{H}} \right)_{T,V,N}. \quad (3.69)$$

Som bekendt indgår vektorpotentialet i den kinetiske energi af en partikel med ladning  $q$ , der bevæger sig i et magnetfelt, i kombinationen  $(\vec{p} - q\vec{A})^2$ , hvor  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ . I Hamilton-operatoren (52.3) skal  $H$  derfor erstattes med  $B$ , der med meget god tilnærmelse kan sættes lig med  $\mu_0 H$ . Desuden skal lyshastigheden  $c$  fjernes. Bemærk, at operatorerne  $L$  og  $S$  i LL er dimensionsløse (de er lig med impulsmomentoperatorerne divideret med  $\hbar$ ).

Udtrykket (52.3) ændres ikke, men højresiden af (52.5) skal ganges med  $\mu_0$ , mens der på højresiden af (52.4) skal ganges med  $\mu_0^2$  (og fjernes  $c^2$ ). Endvidere skal højresiden af (52.6) ganges med  $(N/\mu_0 V)$ . Herved bliver (52.7)

$$\chi = -\frac{Ne^2\mu_0}{6mV} \sum_a \langle r_a^2 \rangle_{00}. \quad (3.70)$$

I resultaterne for den paramagnetiske susceptibilitet skal der foretages tilsvarende ændringer: Udtrykket for  $A_0$  skal ganges med  $\mu_0$ , og slutresultatet (52.8) bliver

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \beta^2 g^2}{3kT} J(J+1), \quad (3.71)$$

der ses at være dimensionsløst i overensstemmelse med definitionen på  $\chi$  ovenfor.

Helt analoge ændringer gennemføres i afsnit 59, som angivet i øvelsen nedenfor.

*Øvelse.*

Vis, at (59.5) i SI-systemet bliver

$$\chi_{\text{para}} = \frac{\beta^2 \mu_0 g(\varepsilon_F)}{V}, \quad (3.72)$$

hvor tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  er givet ved (3.23) ovenfor. Bemærk, at spin-susceptibiliteten her er givet ved det generelle udtryk, der involverer tilstandstætheden ved Fermi-energien, svarende til varmekapaciteten (3.54) (jf. opgave 3.5).

Til slut skal vi anvende (3.72) på aluminium og sammenligne resultatet med den målte værdi, der er opgivet i RMC, p. 197. Idet tætheden  $n$  af ledningselektroner i Al er  $1,81 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ , fås  $k_F = 1,75 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$  af  $k_F^3 = 3\pi^2 n$ . Ved brug af (3.23) ( $d = 3$  og  $s = \frac{1}{2}$ ) får vi

$$\chi = \frac{\mu_0 e^2 k_F}{4\pi^2 m} = \alpha^2 \frac{k_F a_0}{\pi}. \quad (3.73)$$

Her er  $\alpha$  finstrukturkonstanten  $\alpha = e_0^2/\hbar c$  og  $a_0 = \hbar^2/m_e^2$  Bohr-radius, mens  $e_0^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0$  og  $c^2 = 1/\mu_0\varepsilon_0$ . Resultatet (3.73) afhænger ikke af Plancks konstant. Alligevel er paramagnetisme som al anden magnetisme en kvanteeffekt: en klassisk gas af elektroner kan ikke udvise magnetisme (se fodnoten i LL p. 154). Ved indsættelse af værdien af  $k_F$  for Al i udtrykket (3.73) fås, at den beregnede susceptibilitet er  $1,6 \cdot 10^{-5}$ , mens den målte er  $2,1 \cdot 10^{-5}$ . Vi har ved denne sammenligning set bort fra alle andre bidrag – inklusive ledningselektronernes egen diamagnetisme, se LL afsnit 59 – til susceptibiliteten. Desuden har vi benyttet tilstandstætheden for frit bevægelige elektroner (den vil ændres lidt af det periodiske potential) og set bort fra virkningen af elektronernes indbyrdes frastødning (den sidste effekt er den vigtigste af disse to). Overensstemmelsen mellem teori og eksperiment er derfor rimelig god (hvor stor ville den beregnede susceptibilitet være, hvis vi – fejlagtigt – havde anvendt Curie-loven (52.8) på ledningselektronerne i aluminium ved stuetemperatur?).

## 3.7 Opgaver

Opgave 3.1 (Sommer 1984)

Elektroner på overfladen af flydende helium kan med tilnærmelse opfattes som en todimensional ideal gas. I denne opgave skal vi undersøge tilstandsligningen for en sådan ideal gas af  $N$  elektroner med masse  $m$ . Sammenhængen mellem elektronernes energi  $\varepsilon$  og deres impuls  $\vec{p} = (p_x, p_y)$  er

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

Gassen tænkes indeholdt i en beholder med volumen  $V = L^2$ , hvor  $L$  er sidelængden af det kvadrat, inden for hvilket elektronerne bevæger sig. Trykket  $P$  indføres i analogi med det tredimensionale tilfælde som den kraft per længdeenhed, hvormed gassen påvirker beholderens overflade.

a) Find antallet af tilstande  $g(\varepsilon)d\varepsilon$  med energi mellem  $\varepsilon$  og  $\varepsilon + d\varepsilon$ . Udtryk Fermi-energien ved tætheden  $n = N/V$  og bestem dens værdi for  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

b) Vis, at det for enhver temperatur gælder, at  $PV = E$ , hvor  $E$  er gassens energi.

c) Find tilstandsligningen i den klassiske grænse og ved det absolutte temperaturnulpunkt.

d) Find kvantekorrektionen til den klassiske tilstandsligning til laveste orden i Plancks konstant. Skitser på grundlag af resultaterne i c) og d)  $PV$  som funktion af temperaturen. Angiv kvantekorrektionens størrelse (i procent) ved temperaturen  $T = 4 \text{ K}$  for  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

e) Angiv sammenhængen mellem  $PV$  og  $E$  i det ekstremt relativistiske tilfælde, hvor  $\varepsilon = cp$ .

Opgave 3.2 (Vinter 84–85)

En ideal gas af  $N$  elektroner bevæger sig i én dimension under indflydelse af et periodisk potential. Én-elektrontilstandene  $\psi_k$  har formen  $\psi_k = e^{ikx}u_k(x)$ , hvor  $u_k(x)$  er en periodisk funktion med samme periodicitet som potentialet, mens størrelsen  $\hbar k$  ofte kaldes pseudoimpulsen. De tilhørende energier er givet ved

$$\varepsilon_k = E_0 \cos ka,$$

hvor  $a$  er en positiv konstant, mens konstanten  $E_0$  er negativ,  $E_0 < 0$ . Størrelsen  $k$  kan antage værdierne

$$k = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a},$$

hvor  $n$  er et helt tal i intervallet

$$-\frac{N}{2} < n \leq \frac{N}{2}$$

(vi antager for nemheds skyld, at  $N$  er lige).

a) Find elektrongassens energi ved  $T = 0$ , udtrykt ved  $a$  og  $E_0$ , idet antallet af elektroner  $N$  som sædvanlig antages at være meget stort.

b) Find tilstandstætheden ved Fermi-energien. Bestem elektrongassens varmeyfylde ved lave temperaturer, eventuelt på nær en numerisk konstant.

### Opgave 3.3 (Sommer 1986)

Kompressibiliteten  $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$  af natrium er ved det absolutte temperaturnulpunkt målt til at være  $\kappa = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ ms}^2/\text{kg}$ . Antallet af ledningselektroner per volumenenhed er for natrium opgivet at være  $2,65 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Idet ledningselektronerne opfattes som en ideal gas, skal kompressibiliteten af natrium beregnes og sammenlignes med den målte værdi. Angiv om kompressibiliteten af kalium kan forventes at være større eller mindre end kompressibiliteten af natrium (begrund dit svar).

### Opgave 3.4 (Sommer 1987)

I denne opgave skal antallet af elektroner i en halvleder bestemmes som funktion af temperaturen. Man kan vise, at de stationære tilstande for en enkelt elektrons bevægelse i en halvledende krystal kan vælges på formen  $u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , hvor  $\vec{r}$  er elektronsens stedvektor. Funktionen  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  har samme periodicitet som krystalgitteret. Halvlederens volumen er  $V$ . Det oplyses, at antallet af tilstande i volumenelementet  $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$  er  $V \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z / 4\pi^3$ .

a) Elektronens energi  $\varepsilon(\vec{k})$  er givet ved

$$\gamma(\varepsilon) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z},$$

hvor

$$\gamma(\varepsilon) = \varepsilon \left(1 + \frac{\varepsilon}{E_g}\right).$$

Her er  $m_x, m_y$  og  $m_z$  samt  $E_g$  positive konstanter. Bestem tætheden af tilstande  $g(\varepsilon)$  som funktion af  $\varepsilon$  og de opgivne konstanter.

b) Elektronernes kemiske potential  $\mu$  antages at være uafhængigt af temperaturen og givet ved  $\mu = -E_g/2$ . Det forudsættes endvidere, at  $E_g \gg kT$ . Bestem

antallet af elektroner som funktion af temperaturen og de øvrige opgivne konstanter. Find elektrontætheden ved temperaturen  $T = 100$  K, når  $E_g = 0,2$  eV og  $m_x = m_y = m_z = m$ , hvor  $m$  er massen af en elektron.

### Opgave 3.5 (Sommer 1987)

I Landau og Lifshitz "Statistical Physics" er den paramagnetiske susceptibilitet  $\chi_{\text{para}}$  af en elektrongas bestemt ved udtrykket

$$\chi_{\text{para}} = \frac{\beta^2}{V} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Vis, at  $\chi_{\text{para}}$  ved  $T = 0$  K er proportional med tilstandstætheden  $g(\varepsilon_F)$  ved Fermi-energien  $\varepsilon_F$  og benyt ovenstående udtryk til at vise, at dette gælder alment, for en vilkårlig tilstandstæthed  $g(\varepsilon)$ . Bestem størrelsen af  $\chi_{\text{para}}$  ved  $T = 0$  K for en elektrongas, der bevæger sig i to dimensioner.

### Opgave 3.6

Metallet kalium kan opfattes som en ideal elektrongas med elektrontæthed  $N/V = 1,34 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , så længe vi kun interesserer os for ledningselektronernes termodynamiske egenskaber. Find trykket og det kemiske potential ved det absolutte nulpunkt, og bestem ændringen af det kemiske potential, når metallet varmes op til stuetemperatur.

### Opgave 3.7

a) Find trykket  $P$  og  $V(\partial P/\partial V)_T$  for en ideal gas af spin-1/2 fermioner med masse  $m$  ved det absolutte nulpunkt, idet tætheden af fermioner er  $n = N/V$ .

b) En ledningselektron i et metal påvirkes af Coulombkræfter dels fra de øvrige ledningselektroner, dels fra de positivt ladede gitterioner. Hvis tætheden af ledningselektroner er så stor, at  $r_s \ll 1$ , hvor parameteren  $r_s$  er defineret ved

$$n = \frac{1}{4\pi r_s^3 a_0^3/3},$$

er energien af ledningselektronerne ved det absolutte nulpunkt givet ved

$$E = N \left( \frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{3e_0^2 k_F}{4\pi} \right).$$

Her er  $k_F$  længden af Fermi-bølgetalsvektoren, mens  $e_0$  er lig med elektronladningen divideret med  $\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$ , mens  $a_0$  er Bohr-radius givet ved  $a_0 = \hbar^2/m_e e_0^2$  (ovenstående

resultat for energien er fundet ved brug af førsteordens perturbationsteori, idet den kinetiske energi er dominerende for  $r_s \ll 1$ . Bemærk at totalenergien mindskes på grund af frastødningen. Dette skyldes 'exchange'-leddet i vekselvirkningen, idet den direkte Coulomb-frastødning mellem elektronerne indbyrdes bliver kompenseret af tiltrækningen fra det positivt ladede iongitter).

Bestem ved det absolutte nulpunkt den værdi af  $r_s$ , hvorved  $V(\partial P/\partial V)_T$  skifter fortegn, og kommenter resultatet.

### Opgave 3.8

Benyt Sommerfeld-udviklingen til at finde temperaturafhængigheden af spinsusceptibiliteten af en elektrongas og bestem for metallet kalium (hvor tætheden af ledningselektroner er  $N/V = 1,34 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ) størrelsen af spinsusceptibiliteten ved  $T = 0 \text{ K}$  og  $T = 100 \text{ K}$ . Angiv, hvorledes spinsusceptibiliteten varierer med temperaturen for en vilkårlig tilstandstæthed  $g(\varepsilon)$ , til laveste orden i temperaturen.

### Opgave 3.9

Ledningselektronerne i kobber udgør med tilnærmelse en ideal elektrongas med tæthed  $N/V = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Beregn varmekapaciteten per partikel ved temperaturen  $T = 10 \text{ K}$ . Find ved samme temperatur forskellen mellem varmekapaciteten per partikel ved konstant tryk og ved konstant rumfang.

### Opgave 3.10 (Sommer 88)

En gas af elektroner bevæger sig i et tredimensionalt kubisk krystalgitter. De stationære tilstande for en elektrons bevægelse kan vælges på formen  $u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , hvor  $\vec{r}$  er elektronens stedvektor og  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  har samme periodicitet som gitteret. Metallens volumen er  $V$  og antallet af elektroner  $N$ . Energien  $\varepsilon$  af de stationære tilstande er givet ved dispersionsrelationen

$$\varepsilon(\vec{k}) = ak^2 + bk^4,$$

hvor  $a$  og  $b$  er positive konstanter. I opgaven skal leddet  $bk^4$  opfattes som en lille størrelse, og de termodynamiske funktioner beregnes til laveste, ikke-forsvindende orden i  $b$ .

- Bestem Fermi-energien og tilstandstætheden ved Fermi-energien.
- Find elektrongassens tryk  $P$ , kompressibilitet  $\kappa = -(\partial V/\partial P)_T/V$  og paramagnetiske (spin)susceptibilitet ved det absolutte temperaturnulpunkt.
- Bestem elektrongassens varmeyfælde og entropi til laveste orden i temperaturen.

### Opgave 3.11 (Vinter 88–89)

I denne opgave skal vi bestemme termodynamiske størrelser for en gas af ledningselektroner, der er indeholdt i et (tredimensionalt) volumen  $V$ . Ledningselektronerne bevæger sig i et periodisk potential hidrørende fra et kubisk iongitter. Antallet af ledningselektroner kaldes  $N$ . Det kan vises, at de stationære tilstande for en enkelt elektrons bevægelse kan vælges på formen  $u_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , hvor  $\vec{r}$  angiver elektronens stedvektor. Funktionen  $u_{\vec{k}}$  har samme periodicitet som gitteret.

1) Vis, at antallet af tilstande i volumenelementet  $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$  er

$$\frac{V}{4\pi^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z.$$

Det antages nu, at sammenhængen mellem elektronens energi  $\varepsilon$  og bølgevektoren  $\vec{k}$  er givet ved

$$k = \gamma(\varepsilon),$$

hvor funktionen  $\gamma(\varepsilon)$  er en monotont voksende funktion af  $\varepsilon$ .

2) Find tilstandstætheden udtrykt ved funktionen  $\gamma$  og dens afledede. Angiv tilstandstætheden som funktion af  $\varepsilon$  og de indgående konstanter i hvert af de to tilfælde

$$\gamma = a\varepsilon^{1/2} \tag{1}$$

og

$$\gamma = b\varepsilon^{1/4}, \tag{2}$$

hvor  $a$  og  $b$  er positive konstanter.

I de to sidste delspørgsmål. 3) og 4), skal svarene angives for hvert af de to tilfælde (1) og (2), udtrykt ved de opgivne konstanter.

3) Find Fermi-energien  $\varepsilon_F$  og bestem elektrongassens totale energi  $E$  og tryk  $P$  ved det absolutte temperaturnulpunkt.

4) Bestem varmekapaciteten  $C_V$  og entropien  $S$  ved lave temperaturer og angiv betingelser for, at de fundne udtryk er gyldige.

### Opgave 3.12

De stationære tilstande for en elektrons bevægelse i et periodisk potential hidrørende fra et krystalgitter kan vælges på formen  $u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , hvor  $\vec{r}$  er elektronens stedvektor, og funktionen  $u$  har samme periodicitet som potentialet. Af dette følger ved brug af periodiske grænsebetingelser, at antallet af tilstande i volumenelementet  $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$  er  $V \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z / 4\pi^3$ , hvor  $V$  er krystallens volumen.

Elektronens energi  $\varepsilon$  antages at være givet ved

$$\varepsilon = \varepsilon_k = ak^2 + bk^4,$$

hvor  $a$  og  $b$  er positive konstanter.

i) Find tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  i tilfældet  $b = 0$ .

ii) Vi skal nu tage fjerdeordensleddet i betragtning. Bestem et tilnærmet udtryk for  $g(\varepsilon)$  til laveste orden i  $b$ , idet vi kun betragter sådanne  $k$ , for hvilke det gælder, at  $bk^2 \ll a$ .

iii) Diskuter hvorledes de ovenfor fundne resultater ændres, hvis elektronen bevæger sig i to dimensioner i stedet for i tre. Skitser  $g(\varepsilon)$  svarende til tilfældene i) og ii) uden nødvendigvis at regne.

### Opgave 3.13 (Sommer 89)

En gas af  $N$  elektroner bevæger sig i et tredimensionalt kubisk krystalgitter. De stationære tilstande for en elektrons bevægelse kan vælges på formen  $u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , hvor  $\vec{r}$  er elektronens stedvektor. Funktionen  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  har samme periodicitet som krystalgitteret. Det oplyses, at antallet af tilstande i volumenelementet  $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$  er  $V \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z / 4\pi^3$ , hvor  $V$  er krystallens volumen. Elektronens energi er givet ved

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_0[3 - \cos(k_x a) - \cos(k_y b) - \cos(k_z c)], \quad (1)$$

hvor  $E_0$  er en positiv konstant, mens  $a, b$  og  $c$  er positive konstanter, om hvilke det gælder, at  $abc = V/N_a$ . Her er  $N_a$  antallet af atomer i krystallen. I det følgende skal vi udelukkende betragte den situation, at antallet af elektroner  $N$  er meget mindre end antallet af atomer  $N_a$ .

a) Benyt en rækkeudvikling af (1) til at vise, at tilstandstætheden for  $\varepsilon \ll E_0$  er proportional med  $\sqrt{\varepsilon}$  og udtryk proportionalitetskonstanten ved de opgivne konstanter.

Alle de følgende delspørgsmål skal besvares på grundlag af den i a) anvendte approksimation for tilstandstætheden.

b) Find Fermi-energien  $\varepsilon_F$ .

c) Med  $C_V$  betegner vi varmekapaciteten hidrørende fra elektronernes bevægelse. Bestem  $C_V$  ved lave temperaturer,  $T \ll T_F$ , hvor  $T_F = \varepsilon_F/k$  er Fermi-temperaturen ( $k$  er Boltzmanns konstant).

d) Ifølge Dulong og Petits lov er varmekapaciteten af en krystal bestående af  $N_a$  atomer lig med  $3N_a k$ . Find forholdet mellem den under c) fundne varmekapacitet og  $3N_a k$ , i tilfældet  $N_a = 4,7 \cdot 10^{23}$ ,  $N = 7,2 \cdot 10^{18}$ ,  $E_0 = 4,5$  eV og  $T = 0,5$  K.



Opgave 3.14 (Vinter 89–90)

En gas af  $N$  relativistiske spin-1/2 fermioner bevæger sig i et (tredimensionalt) volumen  $V$ . Gassens partikeltæthed er så stor, at det for alle temperaturer er tilladeligt at benytte det ekstremt relativistiske udtryk

$$\varepsilon = cp$$

for sammenhængen mellem partiklernes energi  $\varepsilon$  og impuls  $p$ .

a) Benyt en rækkeudvikling, der er gyldig for høje temperaturer, til at finde gassens energi  $E$  som funktion af temperaturen til laveste, ikke-forsvindende orden i Plancks konstant  $\hbar$ .

b) Angiv gassens tilstandsligning og varmekapaciteten per partikel,  $c_V$ , på basis af den ovenfor foretagne approksimation for  $E$ . Skitser en kurve, der viser, hvorledes gassens tryk  $P$  gange dens volumen  $V$  afhænger af temperaturen i den ekstremt relativistiske grænse.

Opgave 3.15 (Sommer 90)

En ideal gas af fermioner har en tilstandstæthed, der er konstant i et afgrænset interval

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} N/\Delta & ; \quad -\Delta \leq \varepsilon \leq \Delta \\ 0 & ; \quad |\varepsilon| > \Delta, \end{cases}$$

hvor  $N$  er antallet af fermioner.

a) Vis at det kemiske potential  $\mu = \varepsilon_F = 0$ , uafhængigt af temperaturen. Opstil et integral-udtryk for den indre energi  $E$ . Benyt at

$$\int_{-a}^a \frac{z}{e^z + 1} dz = -\frac{1}{2}a^2 + 2 \int_0^a \frac{z}{e^z + 1} dz$$

og find varmfylden  $C$  i grænsen  $kT \ll \Delta$ .

b) Find  $E$  til første orden i  $\Delta/kT$  i højtemperatur-grænsen, og bestem  $C$  i denne tilnærmelse.

c) Udled den generelle relation mellem det store termodynamiske potential  $\Omega$  og den indre energi  $E$ , som funktion af  $N$ ,  $T$  og  $\Delta$ , ved en partiel integration af  $\Omega = kT \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \ln \{1 - f(\varepsilon)\} d\varepsilon$ , hvor  $f(\varepsilon)$  er Fermi-funktionen. Find grænseværdien af entropien  $S$ , når  $T \rightarrow \infty$ .

d) Antag at resultaterne i lav- og høj-temperaturgrænserne er gyldige for henholdsvis  $0 < T \leq T_s$  og  $T \geq T_s$ , hvor  $T_s$  er den temperatur hvor de to funktionsudtryk for  $C$  giver samme værdi. Skitsér  $c = C/Nk$  som funktion af  $t = kT/\Delta$ , og sammenlign det totale areal under kurven  $c/t$  med den korrekte værdi.

Opgave 3.16 (Vinter 90–91)

En ideal elektrongas er fordelt i to kamre, nummereret 1 og 2, som er adskilt fra hinanden med en skillevæg. I kammer 1 er alle elektronernes spin polariseret opad, mens elektrongassen i kammer 2 har alle spin polariseret nedad. Kamrene har samme volumen,  $V_1 = V_2$ , indeholder det samme antal elektroner  $N_1 = N_2$ , og har samme temperatur  $T_1 = T_2 = T_0$ .

a) Bestem Fermi-energien  $\varepsilon_1$  og  $\varepsilon_2$  af de to delsystemer, udtrykt ved  $N = N_1 + N_2$ ,  $V = V_1 + V_2$ , samt  $\hbar$  og elektronens masse  $m$ . Find relationen mellem den indre energi  $E_\alpha$ , tryk  $P_\alpha$  og volumen  $V_\alpha$ , for hvert af kamrene ( $\alpha = 1$  eller  $2$ ), og vis at trykket er ens i de to kamre,  $P_1 = P_2$ , for en vilkårlig værdi af  $T_0$ .

Skillevæggen fjernes uden at systemet udveksler energi med omgivelserne. Der vil nu ske en irreversibel sammenblanding af de polariserede elektroner, således at sluttilstanden vil blive en upolariseret gas af  $N$  elektroner i volumenet  $V$  med temperaturen  $T$ , trykket  $P$  og entropien  $S$ .

b) Vis at trykket er uændret,  $P = P_1$ . Find Fermi-energien  $\varepsilon_F$  af den upolariserede elektrongas, og angiv forholdet  $r = \varepsilon_1/\varepsilon_F$ . Udnyt Sommerfeld-udviklingen til førende orden i  $kT/\varepsilon_F$  til at udlede et tilnærmet udtryk for  $kT/\varepsilon_F$ , når starttemperaturen  $T_0 = 0$ . Bestem den tilsvarende entropiforøgelse  $\Delta S = S - (S_1 + S_2)$ .

c) Benyt ligningen mellem  $E$ ,  $P$  og  $V$  for den ikke-vekselvirkende elektrongas, samt generelle relationer mellem de termodynamiske variable, til at vise at  $S = (\frac{5}{3}E - \mu N)/T$ , hvor  $E$  og  $\mu$  er sluttilstandens indre energi og kemiske potential. I højtemperatur-grænsen kan Fermi-fordelingen tilnærmes med den klassiske Boltzmann-fordeling. Vis, at i denne grænse er

$$S = \frac{5}{2}Nk - Nk \ln\left(\frac{N}{A}\right) \quad ; \quad A = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}N. \quad (1)$$

d) Bestem  $T$  (som funktion af  $T_0$ ) og entropitilvæksten  $\Delta S = S - (S_1 + S_2)$  i højtemperatur-grænsen til samme orden som  $S$  i ligning (1).

Hvad bliver  $\Delta S$  hvis spinnene i de to kamre er polariseret i samme retning?

Opgave 3.17 (Sommer 91)

Elektronerne i et metal opfører sig som en ideal Fermi-gas. Der er  $N$  elektroner, og sammenhængen mellem elektronernes energi og deres bølgevektor  $\vec{q}$  er

$$\varepsilon_q = W (q/q_0)^3 \quad ; \quad 0 \leq q \leq q_0,$$

hvor  $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}$ .  $W$  er "bånd-elektronernes" maksimale energi, som er fastlagt ved at antallet af tilstande  $\mathcal{N}$  for en elektron, i energiintervallet fra 0 til  $W$ , er  $2N$ .

a) Vis at tilstandstætheden  $g(\varepsilon) = g$  er uafhængig af energien  $\varepsilon$ , i intervallet  $0 < \varepsilon < W$ , og find  $g$  udtrykt ved de givne parametre  $N$  og  $W$ .

b) Bestem Fermi-energien  $\varepsilon_F$ . Find systemets indre energi  $E$ , når temperaturen  $T = 0$ , samt varmekapaciteten  $C$  og entropien  $S$  til første orden i  $kT/\varepsilon_F$ .

Benyt et simpelt argument til at bestemme Fermi-fordelingen  $f(\varepsilon)$ , for  $0 \leq \varepsilon \leq W$ , i højtemperaturgrænsen  $kT \gg W$ , og udregn  $E$  og  $S$  i denne grænse.

### Opgave 3.18 (Vinter 91–92)

En ideal gas af  $N$  elektroner er beskrevet ved en tilstandstæthed,  $g(\varepsilon)$ , der er symmetrisk mht. Fermi-energien:  $g(\varepsilon - \varepsilon_F) = g(\varepsilon_F - \varepsilon)$ . Dvs. vælges en energiakse med nulpunkt i  $\varepsilon_F$  er  $g(\varepsilon) = g(-\varepsilon)$ .

a) Vis at, hvis det kemiske potential  $\mu = 0$ , er Fermi-funktionen  $f(-\varepsilon) = 1 - f(\varepsilon)$ . Benyt dette til at vise, at  $\mu = \varepsilon_F = 0$  er opfyldt uafhængigt af temperaturen, når  $g(\varepsilon) = g(-\varepsilon)$ .

I resten af opgaven benyttes  $\varepsilon_F = 0$  og  $g(-\varepsilon) = g(\varepsilon)$ , hvor

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} g_1 & ; & |\varepsilon| \leq \Delta \\ g_2 & ; & \Delta < |\varepsilon| \leq W \\ 0 & ; & W < |\varepsilon| \end{cases}$$

b) Udtryk  $N$  og den indre energi  $E(0)$ , når temperaturen  $T = 0$ , ved de givne parametre  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $\Delta$  og  $W$ . Vis at temperaturtilvæksten i indre energi kan skrives:  $\Delta E = E(T) - E(0) = \Delta E_1 + \Delta E_2$ , hvor

$$\Delta E_1 = 2g_1 \int_0^W \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon \quad , \quad \Delta E_2 = 2(g_2 - g_1) \int_\Delta^W \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$$

c) Udregn første betydende bidrag til  $\Delta E_1$  og til  $\Delta E_2$  i tilfældet  $kT \ll \Delta \ll W$ , og bestem varmfylden  $C$  i samme orden.

d) Vis at

$$\Delta/kT_0 = 2 \ln(\Delta/kT_0) + a \quad ; \quad a = \ln[6(g_2 - g_1)/(\pi^2 g_1)]$$

hvor  $T_0$  er den temperatur hvor de to bidrag til  $C$ , som stammer fra henholdsvis  $\Delta E_1$  og  $\Delta E_2$ , er lige store. Find en numerisk iterativ løsning til denne ligning og angiv  $T_0$  (i kelvin), når  $g_2 = 1000 g_1$  og  $\Delta = 0.1 W = 1 \text{ eV}$ .

## 4 Bosoner

Som indledning til opgaverne i dette afsnit skal vi omtale nogle karakteristiske træk ved de bosoner, der indgår i beskrivelsen af faste stoffers termodynamiske egenskaber. Det er nemmest at indføre sådanne partikler ved at tage udgangspunkt i éndimensionale modeller. Vi skal derfor basere diskussionen på lineære kæder af koblede atomer, selvom det vises i den statistiske fysik, at sådanne éndimensionale systemer ikke kan optræde i en ordnet tilstandsform.<sup>10</sup> I princippet er det derfor nødvendigt fra starten at betragte et tredimensionalt system, der er magnetisk ordnet ved endelige temperaturer. Beregningen af bosonernes energi i det tredimensionale tilfælde forløber imidlertid på ganske tilsvarende måde som i det éndimensionale, der er lettere at overskue. Vi skal derfor generalisere de éndimensionale resultater til tre dimensioner og benytte de resulterende partikelenergi til bestemmelse af de termodynamiske egenskaber af faste stoffer.

### 4.1 Gittersvingninger

I faste, krystallinske stoffer er atomerne regelmæssigt ordnet i et gitter. De enkelte atomer kan udføre svingninger om deres ligevægtsposition, men disse svingninger er ikke uafhængige. De svingninger, som et bestemt atom udfører omkring dets ligevægtsposition, vil påvirke naboatomernes svingninger. Et krystallinsk stof kan derfor opfattes som et system af koblede oscillatorer. I det følgende skal vi se, at bevægelsen af disse oscillatorer bestemmer temperaturafhængigheden af de faste stoffers varmekapacitet. Samtidig vil det blive klart, at et fast stof med god tilnærmelse kan betragtes som en gas af uafhængige Bose-partikler, de såkaldte fononer.

For at indse dette skal vi gå frem i tre trin, hvoraf det første kun benytter klassisk mekanik, det andet kvantemekanik og det tredje statistisk mekanik. Hensigten er at omforme bevægelsesproblemet for de koblede oscillatorer til et simpelt, hvori svingningerne sker uafhængigt af hinanden. Man kalder en sådan transformation en overgang til normalkoordinater og de resulterende svingninger for normalsvingninger (engelsk normal modes). Først vil vi gennemføre overgangen til normalsvingninger for den simplest tænkelige 'krystal', der består af en lineær kæde af atomer.

---

<sup>10</sup>Den laveste energi af en lineær ferromagnetisk kæde fremkommer ved, at de atomare spin er ensrettede (så godt det nu kan lade sig gøre ifølge kvanteteorien), men systemet vil ved enhver endelig temperatur have mindst fri energi, når det ikke er magnetisk ordnet.

### 4.1.1 Normalsvingninger

Dette afsnit omhandler det klassiske bevægelsesproblem. Vi betragter en lineær kæde af atomer, der er indbyrdes koblete ved fjedre med samme kraftkonstant  $K$  (fig. 4.1). Atomernes masse kaldes  $M$ . Med  $u_n$  betegner vi udsvinget af det  $n$ 'te atom



Figure 4.1: Lineær kæde

fra ligevægtsstillingen, d.v.s. at  $u_n$  er forskellen mellem atomets faktiske position og dets ligevægtsposition, hvori den potentielle energi er mindst mulig. Atomerne kan kun bevæge sig i kædens længderetning. Vi skal senere se, hvorledes denne model kan generaliseres til det tilfælde, hvor atomerne sidder i et tredimensionalt gitter og kan svinge i en vilkårlig retning i rummet.

Ifølge Newtons anden lov er accelerationen  $\ddot{u}_n$  af det  $n$ 'te atom givet ved

$$M\ddot{u}_n = -K(u_n - u_{n-1}) - K(u_n - u_{n+1}). \quad (4.1)$$

Idet kæden antages at bestå af  $N$  atomer, vil vi pålægge løsningerne til (4.1) de periodiske randbetingelser

$$u_N = u_0 \quad ; \quad u_{N+1} = u_1. \quad (4.2)$$

Afstanden mellem naboatomer i ligevægt kaldes for  $a$ , og kædens længde  $L$  er åbenbart  $L = Na$ . Randbetingelserne (4.2) svarer til, at kædens ender er føjet sammen som illustreret i fig. 4.2.

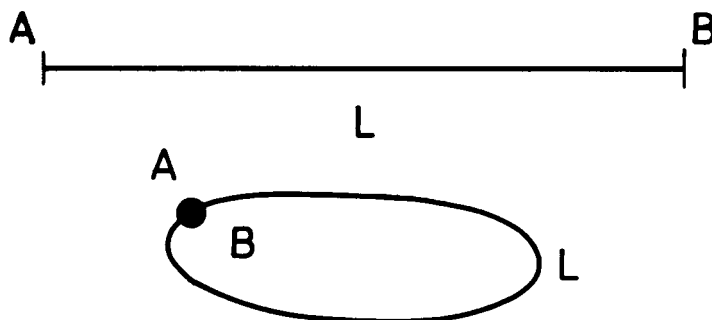


Figure 4.2: Periodiske randbetingelser

Ved løsningen af bevægelsesligningerne er det bekvemt at opfatte  $u_n$  som realdelen af en kompleks størrelse. Vi ser nemlig, at (4.1) er tilfredsstillet af

$$u_n = u_0 e^{iqna - i\omega t} \quad (4.3)$$

forudsat, at  $\omega$  og  $q$  er knyttet sammen ved betingelsen

$$M\omega^2 = K[(1 - e^{iqa}) + (1 - e^{-iqa})] = 4K \sin^2 \frac{qa}{2}. \quad (4.4)$$

Løsningen (4.3) har form af en plan bølge

$$e^{iqx - i\omega t}, \quad (4.5)$$

hvor stedkoordinaten  $x$  antager de diskrete værdier  $x = na$ ,  $n = 1, \dots, N$ . Bølgetallet<sup>11</sup> er  $q/2\pi$ , mens den angulære frekvens er  $\omega$ . Det virkelige udsving  $u_n$  er naturligvis en reel størrelse, og (4.3) bør strengt taget skrives på formen

$$u_n = \Re u_0 e^{iqna - i\omega t} = u_0 \cos(qna - \omega t), \quad (4.6)$$

hvis  $u_0$  er valgt reel. Symbolet  $\Re$  angiver realdelen. Ofte udelader man imidlertid af bekvemmelighedsgrunde  $\Re$ , idet man underforstår, at realdelen tages af slutresultatet. Nu fremkommer ved indsættelse i (4.1) den samme betingelse (4.4) svarende til

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (4.7)$$

idet fortegnet af  $\omega$  vælges positivt.

En ligning som (4.7), der sammenknytter bølgetal og frekvens, kaldes for en dispersionsrelation. Det svingningsmønster  $u_n$ , der hører til en bestemt værdi af  $q$  (og dermed  $\omega$ ), betegnes en normalsvingning. Dispersionsrelationen (4.7) er vist i fig. 4.3. Bemærk, at sammenhængen mellem  $\omega$  og  $q$  er lineær for små  $q$ . I denne grænse svarer svingningsmønstret til en lydsvingning, med dispersionsrelation

$$\omega = sq, \quad (4.8)$$

hvor lydhastigheden  $s$  er givet ved

$$s = a\sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (4.9)$$

Når frekvensen  $\omega$  bliver lille for små værdier af  $q$ , skyldes det, at svingningsmønstret i denne grænse næsten ikke flytter naboatomer i forhold til hinanden. Hvis  $q$  derimod antager værdien  $\pi/a$ , vil naboatomer svinge mod hinanden ( $u_n = -u_{n-1}$ ), og frekvensen  $\omega$  bliver derved maksimal, lig med  $2\sqrt{K/M}$ .

---

<sup>11</sup>Størrelsen  $q$  er det cirkulære eller cykliske bølgetal, men betegnelsen forkortes hyppigt i litteraturen til at  $q$  er bølgetallet.

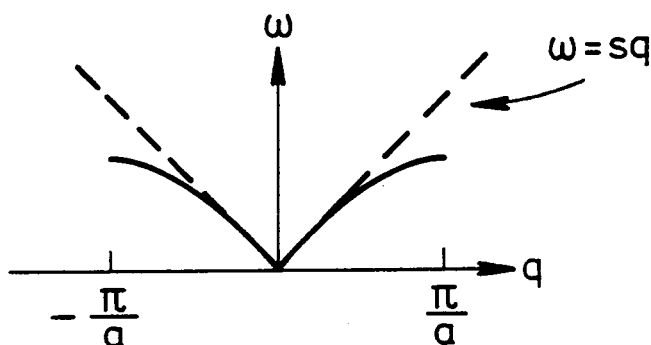


Figure 4.3: Dispersionsrelation for lineær kæde

Vi kan nu benytte grænsebetingelserne (4.2) til at bestemme de tilladte værdier af  $q$ . Bemærk, at problemstillingen er rent klassisk. For at (4.2) kan være opfyldt må ligningen

$$e^{iqNa} = 1 \quad (4.10)$$

være tilfredsstillet, og  $q$  skal derfor opfylde  $qNa = 2\pi m$  svarende til

$$q = \frac{m}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad (4.11)$$

hvor  $m$  er et helt tal (positivt, negativt eller nul).

Foruden (4.11) må de mulige bølgetal tilfredsstille endnu en betingelse. Hvis vi nemlig i (4.3) erstatter  $q$  med  $q + 2\pi/a$ , vil  $u_n$  og dermed svingningsmønsteret ikke ændre sig. De to forskellige værdier af bølgetallet svarer altså til det samme svingningsmønster, i konsekvens af, at det kun er værdien af den plane bølge (4.5) i gitterpunkterne  $x = na$ , der har fysisk betydning. Da svingningsmønsteret er uændret, hvis vi lægger et helt multiplum af  $2\pi/a$  til  $q$ , kan vi begrænse  $q$  til at ligge i området

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}. \quad (4.12)$$

Lad os opsummere, hvad vi har vist om normalsvingninger og deres egenskaber. Krystalatomernes udsving kan sammensættes af svingningsmønstre som (4.3), forudsat at  $\omega$  og  $q$  er knyttet sammen via dispersionsrelationen (4.7). Der er præcis  $N$  mulige svingningsmønstre, nemlig lige så mange som de tilladte værdier af  $q$  inden for intervallet  $-\pi/a < q \leq \pi/a$ .

Inden vi går over til den kvantemekaniske behandling af svingningsproblemet, skal vi understrege, at den forudgående behandling af gittersvingningerne er rent

klassisk. De klassiske bevægelsesligninger medfører bl.a. at  $q$  kun antager diskrete værdier, (4.11), på grund af kædens endelige længde, men dette resultat er identisk med betingelsen (3.14) ( $L = Na$ ) udledt for en partikels kvantemekaniske bølgefunktion i én dimension. I det følgende afsnit skal vi kvantisere gittersvingningerne og vise, hvorledes systemets Hamilton-operator fremkommer ud fra dets Hamilton-funktion.

#### 4.1.2 Foner

Vi har nu løst det klassiske bevægelsesproblem for den lineære kæde bestående af  $N$  atomer, hver med masse  $M$ , hvis vekselvirkning er repræsenteret ved fjedre med kraftkonstant  $K$ . Et svingningsmønster som (4.6) løser de klassiske bevægelsesligninger, forudsat at  $\omega$  og  $q$  er knyttet sammen via (4.7). En vilkårlig løsning, der svarer til bestemte begyndelsesbetingelser, fremkommer ved en superposition af sådanne normalsvingninger. Den komplicerede bevægelse af de koblede gitteratomer er herved opløst i noget langt simple, en overlejring af uafhængige normalsvingninger givet ved (4.6–7). Med udgangspunkt i dette klassiske resultat er det nærliggende at gætte på, at Hamilton-operatoren  $\hat{H}$  for den lineære kæde er en sum over  $q$  af led, der har samme form som for en enkelt oscillator, svarende til

$$\hat{H} = \sum_q \hbar\omega_q (\hat{a}_q^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2}). \quad (4.13)$$

I det følgende vil vi eftervise (4.13) ved at gå ud fra Hamilton-funktionen

$$H = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} (u_n - u_{n-1})^2 \right], \quad (4.14)$$

hvor Poisson-parenteserne for udsvingene  $u_n$  og de tilhørende generaliserede impulser  $p_n$  er givet ved

$$\{u_m, p_n\} = \delta_{mn}. \quad (4.15)$$

Kvantiseringen foregår ved, at Poisson-parentesen (4.15) erstattes med kommutatoren divideret med  $i\hbar$ , svarende til

$$[\hat{u}_m, \hat{p}_n] = i\hbar\delta_{mn}. \quad (4.16)$$

Vi bruger nu vor viden om eksistensen af de klassiske normalsvingninger og udtrykker operatorerne  $\hat{u}_n$  og  $\hat{p}_n$  ved operatorerne  $\hat{Q}_q$  og  $\hat{P}_q$  igennem

$$\hat{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \hat{Q}_q e^{iqna} \quad (4.17)$$



og

$$\hat{p}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \hat{P}_q e^{-iqna}. \quad (4.18)$$

Det ses af (4.17–18), at de periodiske grænsebetingelser er tilfredsstillet, forudsat at  $q$  opfylder betingelsen  $e^{iqNa} = 1$ . De tilladte værdier af  $q$  er derfor givet ved

$$q = \left(-\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}\right) \frac{2\pi}{Na}, \quad (4.19)$$

hvor vi for nemheds skyld har antaget, at  $N$  er lige. Bemærk, at (4.19) er identisk med betingelserne (4.11) og (4.12) for de klassiske løsninger.

Som nævnt fremkommer Hamilton-operatoren ved at  $u_n$  og  $p_n$  i (4.14) opfattes som operatorer. På grund af de periodiske randbetingelser kan vi i operatoren for potentiel energi erstatte  $\hat{u}_n^2 - \hat{u}_n \hat{u}_{n-1}$  med  $\hat{u}_n^2 - \hat{u}_n(\hat{u}_{n-1} + \hat{u}_{n+1})/2$ . Ved indsættelse af (4.17–18) i Hamilton-operatoren kan summationen over  $n$  udføres under benyttelse af

$$\sum_{n=1}^N e^{i(q-q')na} = N\delta_{qq'}. \quad (4.20)$$

Det er nyttigt at bemærke, at også den omvendte relation gælder

$$\sum_q e^{i(n-n')qa} = N\delta_{nn'}, \quad (4.21)$$

idet  $q$  som vist i (4.19) netop antager  $N$  forskellige værdier.

Som resultat af dette kan Hamilton-operatoren (4.14) udtrykkes som

$$\hat{H} = \sum_q \left[ \frac{1}{2M} \hat{P}_q \hat{P}_{-q} + K(1 - \cos qa) \hat{Q}_q \hat{Q}_{-q} \right], \quad (4.22)$$

der eftervises ved at indsætte (4.17–18) i (4.14) og benytte relationerne (4.20–21).

Ud fra de omvendte relationer til (4.17–18)

$$\hat{Q}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \hat{u}_n e^{-iqna} \quad (4.23)$$

og

$$\hat{P}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \hat{p}_n e^{iqna}, \quad (4.24)$$

der fås af (4.17–18) ved at benytte (4.21), finder vi følgende ombytningsrelationer mellem  $\hat{Q}$  og  $\hat{P}$ ,

$$[\hat{Q}_q, \hat{P}_{q'}] = \frac{1}{N} \sum_{n,n'=1}^N (\hat{u}_n \hat{p}_{n'} - \hat{p}_{n'} \hat{u}_n) e^{i(q'n' - qn)a} = i\hbar \delta_{qq'}. \quad (4.25)$$

Vi indfører nu annihilations- og skabelsesoperatorer ved definitionen

$$\hat{a}_q^\dagger = -i \frac{1}{\sqrt{2M\hbar\omega_q}} (\hat{P}_q + iM\omega_q \hat{Q}_{-q}) \quad (4.26)$$

og

$$\hat{a}_q = i \frac{1}{\sqrt{2M\hbar\omega_q}} (\hat{P}_{-q} - iM\omega_q \hat{Q}_q). \quad (4.27)$$

Herved antager  $\hat{H}$  netop formen (4.13), idet  $\omega_q$  er den klassiske svingningsfrekvens givet ved (4.7). Bemærk, at annihilations- og skabelsesoperatorerne som følge af (4.25) tilfredsstiller ombytningsrelationerne

$$[\hat{a}_q, \hat{a}_{q'}^\dagger] = \delta_{qq'}. \quad (4.28)$$

Hamilton-operatoren for den lineære kæde har således en meget simpel form, idet den er en sum af operatorer hørende til hver enkelt harmonisk oscillator, eller normalsvingning, specificeret ved en af de  $N$  mulige værdier af  $q$ . Sammenhængen mellem svingningsfrekvensen  $\omega_q$  og  $q$  er den klassiske, givet ved (4.7). De mulige energiegenværdier findes som for den enkelte harmoniske oscillator. Systemets energiniveauer specificeres ved angivelse af antallet af kvanter  $n_q$  hørende til hver normalsvingning, således at det tilsvarende bidrag til energien er  $\hbar\omega_q(n_q + \frac{1}{2})$ . Systemets totale energi i den givne tilstand er da summen over alle  $q$  af disse energier. Tilstanden angives som en ket, mærket med værdierne af kvantetallene  $n_{q_i}$ , hvor index  $i$  gennemløber  $N$  værdier fra 1 til  $N$  svarende til (4.19),

$$|n_{q_1}, n_{q_2}, \dots, n_{q_N}\rangle. \quad (4.29)$$

Energikvanterne i en normalsvingning kaldes for fononer på grund af, at normalsvingningerne i grænsen for lange bølgelængder ( $qa \ll 1$ ) har lineær dispersion, svarende til lyd, jf. (4.8). I stedet for at tænke på de forskellige egenværdier af den totale energi som en sum af energiegenværdierne hørende til hver normalsvingning, specificeret ved kvantetallene  $n_q$ , kan man lige så godt angive den pågældende egentilstand ved antallet af fononer,  $n_q$ , hørende til hver normalsvingning. Gitteret er hermed transformeret fra et system af  $N$  atomer, der vekselvirker indbyrdes, til en samling af fononer (lydkvanter), der ikke vekselvirker. At fonongassen er ideal, er en konsekvens af, at Hamilton-operatoren kun indeholder led, der er kvadratiske i gitterudsvingene. Hvis man medtager højere ordens led i Hamilton-funktionen (4.14) og behandler disse som små størrelser, kan man med god tilnærmelse beskrive krys-tallen som en samling af fononer, men fononerne får nu en endelig levetid, svarende til, at en given fonon kan henfalde til to eller flere andre fononer. Sådanne processer er afgørende for isolators varmeledningsevne, der ville være uendelig, hvis fononerne kunne betragtes som en ideal gas.

I modsætning til hvad der gælder for sædvanlige gasser bestående af for eksempel kvælstofmolekyler i en lukket beholder, er antallet af fononer ikke nogen bevaret størrelse. I gitterets grundtilstand, dvs. laveste energitilstand, er antallet af fononer nul,  $n_{q_i} = 0$  for alle  $i$ . Som vi skal vise i næste afsnit, er befolkningen af energitilstandene, ved en given temperatur, bestemt ved Planck-fordelingen, hvorved de termodynamiske størrelser kan bestemmes som for hulrumsstrålingen (jf. Landau og Lifshitz, p. 183).

### 4.1.3 Gittervarmefylde

En lineær kæde af atomer er naturligvis ikke en tilfredsstillende model for et fast stof. I en virkelig, tredimensionel krystal har et atom typisk seks, otte eller tolv nærmeste naboer, afhængigt af krystalstrukturen. For at bestemme de klassiske gittersvingninger er det nødvendigt at tage udgangspunkt i den givne krystalstruktur og – som et minimum – tage hensyn til koblingen mellem et atom og alle dets nærmeste naboer. Dette komplicerer beregningen af normalsvingningernes frekvens, men medfører ingen begrebsmæssige ændringer. Metoden er i det tredimensionale tilfælde nøjagtig som i det éndimensionale, hvor et atom kun vekselvirker med de to nærmeste naboer. En normalsvingning bliver nu karakteriseret ved en bølgevektor  $\vec{q}$  med tilhørende angulære frekvens  $\omega_{\vec{q}}$ , og (4.3) erstattes med

$$\vec{u} = \vec{u}_0 e^{i\vec{q}\cdot\vec{R} - i\omega t}. \quad (4.30)$$

Her er gittervektoren  $\vec{R}$  givet ved  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , hvor  $\vec{a}_i$  er tre af hinanden lineært uafhængige basisvektorer, mens  $n_i$  gennemløber alle hele tal ( $i = 1, 2, 3$ ). Til forskel fra det éndimensionale tilfælde kan atomerne svinge i tre retninger i rummet, og der hører derfor tre normalsvingninger til hver værdi af  $\vec{q}$ . Man siger, at gittersvingningerne er polariseret i tre forskellige retninger og angiver disse ved polarisationsvektorer, der altid kan vælges vinkelret på hinanden. Hvis retningen af  $\vec{q}$  er sammenfaldende med en symmetriakse i krystallen, kan polarisationsvektorerne desuden vælges parallelt med, henholdsvis vinkelret på  $\vec{q}$ . Man taler da om longitudinale, henholdsvis transversale fononer. Hvis krystallens enhedscelle indeholder forskellige atomer, vil fononspektret foruden tre akustiske grene også omfatte et antal optiske grene. En akustisk gren er kendetegnet ved, at fononfrekvensen går mod nul for  $q \rightarrow 0$ , mens dette ikke er tilfældet for en optisk gren. De til de akustiske grene hørende lyd hastigheder, der i lighed med (4.8) fremkommer i grænsen  $q \rightarrow 0$ , har normalt forskellig størrelse.

Også kvantiseringen af normalsvingningerne forløber som vist i det éndimensionale eksempel. Hamilton-operatoren bliver givet ved (4.13), forudsat at  $q$  i dette

udtryk opfattes som  $(\vec{q}, \lambda)$ , hvor  $\lambda$  er et polarisationsindex. Ifølge ovenstående kan  $\lambda$  antage tre forskellige værdier ( $\lambda = 1, 2, 3$ ) svarende til de tre enhedsvektorer  $\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_2$  og  $\vec{e}_3$ , der for et givet  $\vec{q}$ , angiver normalsvingningernes polarisationsretninger. Hermed er vi i stand til at nedskrive de forskellige mulige energiegenværdier  $E_i$  for krystallen som helhed,

$$E_i = \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} (n_{\vec{q}, \lambda} + \frac{1}{2}). \quad (4.31)$$

I dette udtryk skal  $i$  opfattes som et index, der står for samlingen af kvantetal  $n_{\vec{q}, \lambda}$ .

For at bestemme faste stoffers varmekapacitet på basis af de mulige energiværdier (4.31) vil vi anvende den kanoniske Gibbs-fordeling (Landau og Lifshitz, p. 80). Denne statistiske fordeling vedrører et system, der er i kontakt med et varmebad med temperaturen  $T$ . Under disse omstændigheder vil sandsynligheden  $p_i$  for at finde systemet i en tilstand med energi  $E_i$  være

$$p_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}. \quad (4.32)$$

Det ses, at summen af  $p_i$  over alle  $i$  er 1.  $k$  er Boltzmanns konstant.

Vi skal nu se, hvorledes anvendelsen af den kanoniske fordeling på en harmonisk oscillator fører til Planck-fordelingen.

I det følgende betragtes en enkelt oscillator i kontakt med et varmebad, og middelenegien bestemmes som funktion af temperaturen. Spektret af energiegenværdier er givet ved  $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$ ,  $n = 0, 1, 2 \dots$ . Sandsynligheden  $p_n$  for at finde oscillatoren i tilstanden mærket med  $n$  er således

$$p_n = \frac{e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT}} \quad (4.33)$$

og middelenegien  $\bar{E}$  er derfor

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n p_n. \quad (4.34)$$

Summen (4.34) udregnes nemmest ved at beregne den såkaldte tilstandssum  $Z$ , der i almindelighed er defineret ved

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (4.35)$$

hvor  $E_i$  er systemets energiegenværdier. Når disse er givet ved  $E_i = \hbar \omega (i + \frac{1}{2})$ ,  $i = 0, 1, 2 \dots$  danner de enkelte led i (4.35) en kvotientrække. Hermed kan summen (4.35) let udføres med resultatet

$$Z = e^{-\hbar\omega/2kT} [1 + e^{-\hbar\omega/kT} + e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots] = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}. \quad (4.36)$$

Ved sammenligning af (4.34) og (4.35) ses det, at middelenenergien kan skrives som

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}, \quad (4.37)$$

hvor parameteren  $\beta$  er defineret ved  $\beta = 1/kT$ . Når (4.36) indsættes i (4.37), bliver oscillatorens middelenenergi udtrykt som

$$\overline{E} = \hbar\omega\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\overline{n} + \frac{1}{2}\right), \quad (4.38)$$

Funktionen  $\overline{n}$  givet ved

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (4.39)$$

kaldes Planck-fordelingen. Den er lig med middelværdien af antallet  $n$  af energikvanter i en harmonisk oscillator, hvis klassiske frekvens er  $\omega$ . Når temperaturen er høj i forhold til  $\hbar\omega/k$ , er  $\overline{n}$  med tilnærmelse givet ved  $kT/\hbar\omega$ . Middelenenergien bliver derfor uafhængig af Plancks konstant,

$$\overline{E} \simeq kT. \quad (4.40)$$

Vi er nu i stand til at finde middelenenergien for en krystal bestående af  $N$  atomer. I den klassiske grænse, hvor  $kT/\hbar$  er stor i sammenligning med en vilkårlig fononfrekvens, kan vi benytte resultatet (4.40) for en enkelt oscillator og multiplicere dette med antallet af oscillatorer  $3N$ . Bemærk at hvert atom svarer til tre oscillatorer, idet udsvingene fra gitterpositionen kan foregå i tre forskellige retninger. Herved fås

$$\overline{E} = 3NkT. \quad (4.41)$$

Varmekapaciteten  $C$  er i almindelighed givet ved den termodynamiske relation

$$C = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}. \quad (4.42)$$

Det er underforstået, at krystallens volumen er holdt fast ved differentiationen med hensyn til temperaturen. Så længe gittersvingningerne som ovenfor behandles i den harmoniske approksimation svarende til Hamilton-operatoren (4.13), er der ingen forskel på varmfylden ved konstant volumen og ved konstant tryk. I den klassiske grænse, hvor  $\overline{E}$  er givet ved (4.41), bliver varmekapaciteten derfor

$$C = 3Nk. \quad (4.43)$$

Ved lavere temperaturer gælder (4.43) ikke længere. Vi kan imidlertid udnytte, at de mulige værdier af krystallens totale energi er givet ved summen af de mulige

energiegenværdier for hver enkelt oscillator, hvorfor middelenegien af hele krystallen er lig med summen af de enkelte oscillatorers middelenegier,

$$\bar{E} = \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} (\bar{n}_{\vec{q}, \lambda} + \frac{1}{2}). \quad (4.44)$$

Her er  $\bar{n}_{\vec{q}, \lambda}$  Planck-fordelingen (4.39) med  $\omega = \omega_{\vec{q}, \lambda}$ . Gyldigheden af (4.44) kan vises direkte ud fra (4.37) ved som ovenfor at danne tilstandssummen  $Z$ , der er et produkt af  $3N$  faktorer  $Z_{\vec{q}, \lambda}$ , hvor hver faktor  $Z_{\vec{q}, \lambda}$  er givet ved (4.36) med  $\omega = \omega_{\vec{q}, \lambda}$ . Middelenegien fås da af (4.37) ved at benytte at  $\ln Z$  er summen af  $\ln Z_{\vec{q}, \lambda}$  over  $\vec{q}, \lambda$  og bliver som ventet givet ved (4.44).

Varmefylden kan således findes af (4.44) og (4.42) på basis af et givet fononspektrum  $\omega_{\vec{q}, \lambda}$ . Da de tilladte værdier af  $\vec{q}$  ligger meget tæt i en krystal af makroskopisk udstrækning, kan summen over  $\vec{q}$  omdannes til et integral ifølge

$$\sum_{\vec{q}} \cdots = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \cdots d\vec{q} \quad (4.45)$$

hvor  $V$  er krystallens volumen. Reglen (4.45) eftervises ved at generalisere (4.11) til tre dimensioner som følger. Vi betragter en kubisk krystal, hvis enhedscelle har kantlængderne  $a_1, a_2$  og  $a_3$ , og hvis volumen  $V$  udgøres af  $N = N_1 N_2 N_3$  enhedsceller. Komposanterne af vektoren  $\vec{q}$  skal da antage værdierne

$$q_x = \frac{m_1}{N_1} \frac{2\pi}{a_1}, \quad q_y = \frac{m_2}{N_2} \frac{2\pi}{a_2}, \quad q_z = \frac{m_3}{N_3} \frac{2\pi}{a_3}, \quad (4.46)$$

hvor  $m_1, m_2$  og  $m_3$  er hele tal, for at de periodiske randbetingelser kan blive opfyldt.

I almindelighed er det kompliceret at beregne gittervarmfylden ud fra (4.44) på basis af et realistisk fononspektrum, da  $\omega_{\vec{q}, \lambda}$  ikke alene afhænger af længden af bølgevektoren  $\vec{q}$ , men også af dens retning. Når temperaturen er så lav, at  $kT/\hbar$  er meget mindre end den største fononfrekvens (smlgn. fig. 4.3), er beregningen af middelenegien og dermed varmfylden imidlertid simpel. Da vi kun er interesseret i at bestemme temperaturafhængigheden af middelenegien, kan vi se bort fra  $\frac{1}{2}$  i (4.44). Antager vi for nemheds skyld, at alle tre akustiske grene har samme lydshastighed  $s$ , bliver den temperaturafhængige del af middelenegien ved lave temperaturer givet ved

$$\bar{E} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi q^2 \frac{\hbar s q}{e^{\hbar s q / kT} - 1} dq, \quad (4.47)$$

idet volumenelementet  $dq_x dq_y dq_z$  er  $q^2 dq \sin \theta d\theta d\phi$  i polære koordinater, og  $\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$ . I (4.47) er  $V$  krystallens volumen, og tallet foran integralet skyldes, at vi har taget hensyn til de tre mulige polarisationsretninger. Integrationen over  $q$  er i (4.47) udstrakt til uendelig. Gyldigheden af denne approksimation

er betinget af, at temperaturen er så lav, at bidraget til middelenergien fra integrationen over den del af  $\vec{q}$ -rummet, hvori fononfrekvenserne ikke afhænger lineært af  $q$ , er forsvindende. Som det ses af (4.39) er det Planck-fordelingens eksponentielle afhængighed af  $\omega_{\vec{q},\lambda}$  for  $\hbar\omega_{\vec{q},\lambda} \gg kT$ , der gør det muligt at foretage en sådan approksimation ved lave temperaturer.

For at finde temperaturafhængigheden af middelenergien  $\overline{E}$  er det bekvemt som integrationsvariabel at benytte den dimensionsløse variable

$$x = \frac{\hbar s q}{kT}, \quad (4.48)$$

hvorved (4.47) ses at blive

$$\overline{E} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V(kT)^4}{(\hbar s)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (4.49)$$

Værdien af integralet i (4.49) er  $\pi^4/15$  (jf. Landau og Lifshitz, p. 170 eller Appendix A). Heraf fås resultatet for varmekapaciteten

$$C = \frac{2\pi^2}{5} \frac{V k^4 T^3}{(\hbar s)^3}. \quad (4.50)$$

## 4.2 Spinbølger

Mens krystalgitterets mulige tilstande blev karakteriseret ved et antal fononer hørende til hver af de forskellige normalsvingninger, skal vi i det følgende se, hvorledes ferromagneter ved lave temperaturer kan beskrives ved spinbølger, også kaldet magnoner. Ligesom fononerne repræsenterer magnonerne mulige eksciterede tilstande af systemet, altså tilstande med højere energi end grundtilstanden. Vi vil først finde magnonerens energi som funktion af deres bølgetalsvektor og dernæst anvende formel (4.44) for middelenergien til at finde et ferromagnetisk stofs varmfylde ved lave temperaturer.

For nemheds skyld betragter vi en lineær kæde af atomer, der vekselvirker med de nærmeste naboatomer. Hamilton-operatoren for den magnetiske kæde er

$$\hat{H} = -J \sum_n \hat{\vec{S}}_n \cdot \hat{\vec{S}}_{n+1} = -J \sum_n [\hat{S}_{n,z} \hat{S}_{n+1,z} + \frac{1}{2} (\hat{S}_{n,+} \hat{S}_{n+1,-} + \hat{S}_{n,-} \hat{S}_{n+1,+})], \quad (4.51)$$

hvor  $J$  er en positiv konstant. Her er som sædvanlig  $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$  og  $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$ . Spinoperatorernes egenværdier er for nemheds skyld gjort dimensionsløse ved, at alle spinoperatorer er divideret med  $\hbar$ . Herved får  $J$  dimension af energi. Atomernes positioner i kæden er nummereret ved  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ , hvor  $N$  er antallet af atomer, og vi anvender som ovenfor periodiske grænsebetingelser. Ved at udnytte impulsmomentoperatorernes egenskaber ser man, at tilstanden  $|0\rangle$  givet ved

$$|0\rangle = |s_1, s_2, \dots, s_N\rangle \quad (4.52)$$



Figure 4.4: Grundtilstand for lineær magnetisk kæde

er en egentilstand for  $\hat{H}$ ,

$$\hat{H}|0\rangle = -JNs^2|0\rangle, \quad (4.53)$$

idet  $s_i = s$  angiver den (fælles) maksimale værdi af det  $i$ 'te atomare spins  $z$ -komponent (for en enkelt elektron er  $s = \frac{1}{2}$ , men i almindelighed kan  $s$  være større end denne værdi, da de atomare spin fremkommer ved sammensætning af mange elektroners impulsmoment). Tilstanden  $|0\rangle$  er således givet ved at egenværdien for ethvert  $\hat{S}_{n,z}$  er  $s$ . Denne tilstand er anskueliggjort på fig. 4.4. Det er ikke svært at vise, at egenværdien i (4.53) er den mindst mulige svarende til systemets grundtilstand, men dette bevis skal vi udelade her. Ud fra en klassisk betragtning er det plausibelt at den laveste energi fremkommer ved at 'ensrette' spinnene, idet  $J$  er antaget positiv. Hvis  $J$  er negativ som for et antiferromagnetisk materiale, er forholdene væsentligt mere komplicerede, og det er ikke muligt at finde et simpelt udtryk for systemets grundtilstand svarende til (4.52–3).

Lad os nu forsøge at finde eksiterede tilstande for systemet, altså egentilstande for Hamilton-operatoren med energier, der er større end grundtilstandsenergien  $-JNs^2$ . Vi betragter en (normeret) tilstand  $|n\rangle$  givet ved

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2s}} \hat{S}_{n,-} |0\rangle. \quad (4.54)$$

Denne tilstand, der er anskueliggjort på fig. 4.5 i tilfældet  $s = \frac{1}{2}$ , er imidlertid ikke en egentilstand for  $\hat{H}$ . Man får nemlig (jf. fig. 4.5)

$$\hat{H}|n\rangle = -Js(|n+1\rangle + |n-1\rangle) - J(N-2)s^2|n\rangle - s(s-1)2J|n\rangle \quad (4.55)$$

ved at benytte de kendte egenskaber af impulsmomentoperatorerne. Danner vi nu linearkombinationen

$$|q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqna} |n\rangle, \quad (4.56)$$

hvor  $a$  er afstanden mellem naboatomer, bliver (4.56) en egentilstand, idet

$$\hat{H}|q\rangle = [-JNs^2 + 2Js(1 - \cos qa)]|q\rangle. \quad (4.57)$$



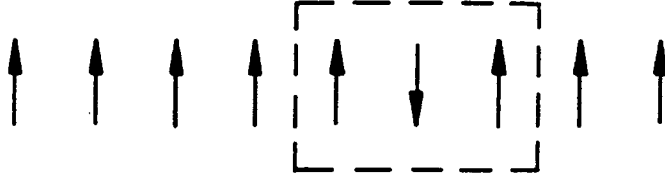


Figure 4.5: Illustration af (4.54) for  $s = \frac{1}{2}$ .

Åbenbart er  $|q\rangle$  en eksciteret tilstand med energi

$$\hbar\omega_q = 2Js(1 - \cos qa) = 4Js \sin^2 qa/2 \quad (4.58)$$

relativt til grundtilstanden. Ligesom krystalgitterets egentilstande ovenfor blev angivet ved antallet af fononer (energikvanter) hørende til en bestemt normalsvingning, kan vi opfatte tilstanden (4.56) som en egentilstand, der indeholder netop én magnon. Bemærk, at denne tilstand er en egentilstand for  $z$ -komponenten af det totale spin med egen værdi  $Ns - 1$  (i enheder af  $\hbar$ ), da den er fremkommet ved en superposition (4.56) af tilstande som (4.54), der er egentilstande for  $z$ -komponenten af det totale spin med egen værdi  $Ns - 1$ , idet operatoren  $\hat{S}_{n,-}$  reducerer egen værdien med 1 i forhold til grundtilstandens.

Som nævnt i indledningen til dette kapitel, er vi interesserede i tredimensionale magnetiske systemer. Beregningen af magnonenergien forløber i det tredimensionale tilfælde på helt tilsvarende vis. Antager vi for nemheds skyld, at det magnetiske materiale er ordnet i et simpelt kubisk gitter, skal magnonenergien (4.58) erstattes med

$$\hbar\omega_{\vec{q}} = 4Js[\sin^2(q_x a/2) + \sin^2(q_y a/2) + \sin^2(q_z a/2)], \quad (4.59)$$

idet magnontilstanden er karakteriseret ved en tredimensional bølgevektor  $\vec{q}$  som for fononer. Dispersionsrelationen (4.59) har kubisk symmetri, idet magnonenergien ikke ændrer sig ved en ombytning af akserne i  $\vec{q}$ -rummet. Den er anisotrop i den forstand, at energien ikke blot afhænger af længden af  $\vec{q}$ , men også af retningen. Ved lave temperaturer ( $T \ll J/k$ ) er det primært de langbølgede magnoner med lille energi, der bestemmer de termodynamiske størrelser, da middelantallet af magnoner som for fononer er givet ved Planck-fordelingen

$$\bar{n}_{\vec{q}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\vec{q}}/kT} - 1}, \quad (4.60)$$

jf. (4.39). Det er derfor ved lave temperaturer tilstrækkeligt at benytte magnonen-energien (4.59) i grænsen for små bølgevektorer svarende til

$$\hbar\omega_q = Jsqa^2. \quad (4.61)$$

Den temperaturafhængige del af middelenenergien  $\bar{E}$  er

$$\bar{E} = \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \bar{n}_{\vec{q}}. \quad (4.62)$$

Ved at indsætte (4.61) i dette udtryk for middelenenergien og benytte (4.45), hvor  $V = Na^3$  er volumenet af det magnetiske materiale indeholdende  $N$  atomer, fås

$$\bar{E} = \frac{Na^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi q^2 \frac{Jsqa^2}{e^{Jsqa^2/kT} - 1} dq, \quad (4.63)$$

jf. (4.47). Indføres den dimensionsløse variable  $x = Jsqa^2/kT$  finder man

$$\bar{E} = \frac{1}{4\pi^2} N \frac{(kT)^{\frac{5}{2}}}{(Js)^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^x - 1} dx, \quad (4.64)$$

idet værdien af integralet i (4.64) er  $\Gamma(5/2)\zeta(5/2)$ , hvor  $\Gamma(z)$  og  $\zeta(z)$  er henholdsvis gamma- og zetafunktionen (jf. Landau og Lifshitz, p. 170 eller Appendix A). Herved bliver varmeyflden (4.42)

$$C = \frac{5\Gamma(\frac{5}{2})\zeta(\frac{5}{2})}{8\pi^2} Nk \left(\frac{kT}{sJ}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.65)$$

Denne lov er i god overensstemmelse med målinger af jerns varmeyfde ved temperaturer, der er meget mindre end  $J/k$ .

Magnetiseringen findes på tilsvarende måde, idet tilstandene (4.56) som nævnt svarer til, at  $z$ -komponenten af det totale spin er reduceret med 1. Middelantallet af spinbølger ved en given temperatur er derfor et udtryk for den relative ændring af magnetiseringen  $M(T)$  ved lave temperaturer. Vi har derfor

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\vec{q}}/kT} - 1}\right] \simeq M(0) \left[1 - \frac{\Gamma(\frac{3}{2})\zeta(\frac{3}{2})}{4\pi^2 s^{\frac{5}{2}}} \left(\frac{kT}{J}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \quad (4.66)$$

### 4.3 Ideal gas af bosoner

Statistiske beregninger af de termodynamiske funktioner for Bose-systemer involverer, ligesom i Fermi-systemer, at man skal summere energiafhængige størrelser mht.  $\vec{q}$ , og det er derfor igen fordelagtigt at indføre énpartikel-tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$ . For frie Bose-partikler er  $g(\varepsilon)$  givet ved (3.23) med en heltallig værdi for  $s$ . Spinnet  $s$  kan eventuelt være 0, svarende til at  $\vec{q}$ -tilstandene ikke har nogen spin-udartning.

For fotoner er  $s = 1$ , men longitudinale fotoner eksisterer ikke så udartningsgraden, '2s + 1', er 2 for fotoner.

Det store termodynamiske potential  $\Omega$  er, ifl. Landau og Lifshitz ligning (54.4), givet ved

$$\Omega = kT \sum_{\vec{q}, \sigma} \ln [1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\vec{q}})/kT}] = -kT \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \ln [1 + n(\varepsilon)] d\varepsilon, \quad (4.67)$$

når vi introducerer  $g(\varepsilon)$  og Bose-fordelingen  $n(\varepsilon) = 1/[\exp\{(\varepsilon - \mu)/kT\} - 1]$ . Den afledede af Bose-fordelingen kan skrives

$$\partial n(\varepsilon)/\partial \varepsilon = -n(\varepsilon)[1 + n(\varepsilon)]/kT, \quad (4.68)$$

og helt analogt med regninger i afsnit 3.2 fås ved en partiel integration:

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} G(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad ; \quad G(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (4.69)$$

Det kemiske potential  $\mu$  bestemmes af antallet af partikler  $N$ , og både  $N$  og den indre energi  $E$  er givet ved de samme udtryk som for Fermi-systemer:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad ; \quad E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.70)$$

Det betyder for eksempel, at relationen (3.31),  $PV = \frac{2}{3}E$ , også er gyldig for frie Bose-partikler ( $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$ ).

Højtemperaturudviklingen forløber helt parallelt med regningerne i afsnit 3.5. Den eneste ændring er et fortegnsskift for kvantekorrektionen i ligning (3.66), dvs.

$$E = \frac{3}{2} N k T \left[ 1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N}{A} \right] \quad (4.71)$$

med  $A = a(kT)^{3/2} \Gamma(3/2)$  og  $a = (2s + 1)(V/\pi^2 \hbar^3) \sqrt{m^3/2}$ .

Ved lave temperaturer bliver det af vigtighed, at tilstandssummen for Bose-partikler kun konvergerer, hvis

$$\mu \leq \varepsilon_{\min}, \quad (4.72)$$

hvor vi normalt har, at  $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_{q=0} = 0$ . Bose-Einstein kondensation vil finde sted ved temperaturen  $T_0$ , som er den temperatur der indsat i udtrykket for  $N$ , (4.70), svarer til  $\mu = 0$  ( $= \varepsilon_{q=0}$ ). For  $T < T_0$  er udtrykkene ovenfor for  $\Omega$  og  $E$  uændret, mens  $F = \Omega + \mu N = \Omega$  og  $N$  er givet ved

$$N = N_{q=0} + \int_0^{\infty} g(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad ; \quad \mu = 0, \quad (4.73)$$

hvor  $N_{q=0}$ , der bestemmes ud fra denne ligning som differencen mellem  $N$  og integralet på højre side, er det makroskopiske antal partikler i 'kondensatet' (i  $q = 0$ -tilstanden).

Vi har i de foregående afsnit diskuteret forskellige eksempler på ‘ekscitationer’ i krystallinske stoffer (fononer og magnoner), som i lighed med fotoner (i termisk ligevægt med omgivende stof), har den egenskab, at de opfører sig som Bose-partikler, hvor antallet af ‘partikler’,  $N$ , er variabelt. Når der ikke er noget bånd på antallet af partikler betyder det, at der vil skabes eller destrueres ekscitationer i systemet indtil den fri energi er minimal, eller

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0, \quad (4.74)$$

i termisk ligevægt (ved fastholdt volumen). Dette betyder at ekscitationerne er Planck-fordelt, svarende til Bose-fordelingen med  $\mu = 0$ , og at  $F = \Omega$ .

Der er en yderligere forskel på, på den ene side ‘materielle partikler’ og fotoner, og på den anden side fononer og magnoner. Der er ikke nogen øvre grænse for hvor energirige de første slags partikler kan være (hvis vi negligerer højenergetiske pardannelse effekter), hvorimod fononers og magnoners energier er begrænset opadtil. Denne begrænsning er en direkte følge af, at antallet af forskellige énpartikel-tilstande ( $\equiv \mathcal{N}$ ), i en krystal, er en endelig størrelse. I det éndimensionale tilfælde beskriver  $q$  og  $q + 2\pi/a$  samme tilstand, og  $q$  kan derfor afgrænses til at ligge i intervallet mellem  $-\pi/a$  og  $\pi/a$ , jf. (4.12). Tæller vi antallet af mulige  $q$ -tilstande, (4.11), i dette interval, får vi at det netop er lig antallet af atomer langs kæden,  $N(\text{atomer})$ .<sup>12</sup> Argumentet kan let generaliseres til det tredimensionale tilfælde, og vi har at antallet af forskellige ekscitationstilstande er

$$\mathcal{N} = \sum_{\vec{q} \in \text{krystal}} 1 = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} g(\varepsilon) d\varepsilon = G(\varepsilon \geq \varepsilon_{\max}) = N(\text{atomer/spin}), \quad (4.75)$$

hvis vi ser bort fra en eventuel udartning af ekscitationerne ( $s = 0$ ). Det samlede antal forskellige fonon-tilstande er  $3N(\text{atomer})$ .

Vi skal til slut bemærke, at  $\varepsilon_{\min}$  for ekscitationer i faste stoffer ikke nødvendigvis er lig  $\mu = 0$ . F.eks. påtrykkes en ferromagnet et ydre magnetfelt ( $B$ ) vil det koste energi ( $\varepsilon_{\min} = g\mu_B B$ ), at eksцитere en magnon med  $q = 0$ , jf. opgave 4.13.

---

<sup>12</sup>Bemærk at  $N$  i afsnit 4.1 og 4.2 er antallet af atomer/spin i krystallen. Må ikke forveksles med vores termodynamiske antal af ‘partikler’ i Bose-gassen,  $N$  i (4.70).

## 4.4 Opgaver

### Opgave 4.1 (Vinter 84–85)

Et bestemt antiferromagnetisk materiale kan ved lave temperaturer beskrives som en ideal gas bestående af Bose-partikler, de såkaldte magnoner. Sammenhængen mellem magnonernes energi  $\hbar\omega$  og impuls  $\hbar\vec{q}$  er givet ved

$$\hbar\omega = \sqrt{\Delta^2 + Aq^2},$$

hvor  $\Delta$  og  $A$  er positive konstanter. Det oplyses, at antallet af magnoner er variabelt som for en gas af fotoner, samt at antallet af magnontilstande i volumenelementet  $d\vec{q}$  er halvt så stort som for fotoner.

a) Find magnongassens varmeyfde samt antallet af magnoner, idet vi kun betragter temperaturer, der er så lave, at  $kT \ll \Delta$ .

b) Find magnongassens varmeyfde og entropi i tilfældet  $\Delta = 0$ .

### Opgave 4.2 (Sommer 85)

Vi skal i denne opgave bestemme termodynamiske størrelser som entropi og varmeyfde for en ideal Bose-gas, der er indeholdt i et kasseformet volumen  $V$ . Sammenhængen mellem bosonernes energy  $\varepsilon(\vec{q})$  og impuls  $\hbar\vec{q}$  er givet ved

$$\varepsilon(\vec{q}) = \Delta + A(q - q_0)^2,$$

hvor  $\Delta$ ,  $A$  og  $q_0$  er positive konstanter. Det oplyses, at antallet af bosoner er variabelt som for en gas af fotoner, samt at antallet af tilstande i volumenelementet  $d\vec{q}$  er halvt så stort som for fotoner.

a) Find Bose-gassens entropi og varmeyfde ved temperaturer, der er så lave at  $kT \ll \Delta$  og  $kT \ll Aq_0^2$ .

b) Bestem antallet af bosoner ved  $T = 1$  K i et volumen på  $1$  cm<sup>3</sup>. De nævnte konstanter antager følgende værdier:  $\Delta/k = 9$  K,  $q_0 = 2 \cdot 10^8$  cm<sup>-1</sup> og  $A/k = 4 \cdot 10^{-14}$  Kcm<sup>2</sup>.

c) Find det tryk, som Bose-gassen udøver på kassens overflade under de i spørgsmål b) nævnte betingelser (angiv trykkets værdi i atmosfærer).

### Opgave 4.3 (Vinter 85–86)

Flydende <sup>4</sup>He kan ved lave temperaturer opfattes som en ideal gas af bosoner, de såkaldte fononer, hvis antal er variabelt som for en gas af fotoner. Fononerne befinder

sig i et kasseformet volumen  $V$ , og det oplyses, at antallet af tilstande i volumenelementet  $d\vec{q}$  er halvt så stort som for fotoner. Sammenhængen mellem fononernes energi  $\varepsilon(\vec{q})$  og impuls  $\hbar\vec{q}$  er for små  $q$  givet ved

$$\varepsilon(\vec{q}) = \hbar c q \left(1 + \frac{q^2}{q_0^2}\right),$$

hvor  $c$  og  $q_0$  er positive konstanter.

a) Vis at tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  for små  $q$  har formen

$$g(\varepsilon) = A\varepsilon^2 + B\varepsilon^4.$$

Bestem  $A$  og  $B$  ud fra de opgivne konstanter.

b) Find fonongassens fri energi  $F$ , entropi  $S$ , tryk  $P$  og energi  $E$  ved lave temperaturer (bidrag til laveste, ikke-forsvindende orden i  $kT/\hbar c q_0$  skal medtages). Angiv forholdet  $PV/E$  og kommenter resultatet.

#### Opgave 4.4 (Sommer 86)

I denne opgave betragter vi et ferromagnetisk materiale, der med god tilnærmelse kan opfattes som værende éndimensionalt. Ved lave temperaturer kan ferromagneten beskrives som en ideal gas bestående af Bose-partikler, de såkaldte magnoner. Sammenhængen mellem magnonernes energi  $\hbar\omega$  og deres impuls  $\hbar q$  er givet ved

$$\omega = Dq^2,$$

hvor  $D$  er en positiv konstant. Magnonerne er beskrevet ved bølger af formen

$$e^{iqx} e^{-i\omega t}.$$

Det oplyses, at antallet af magnoner er variabelt som for en gas af fotoner.

a) Benyt periodiske grænsebetingelser til at angive de mulige værdier af  $q$ , idet det ferromagnetiske materiale antages at udfylde området  $0 < x < L$ . Angiv tilstandstætheden som funktion af magnonfrekvensen  $\omega$ , idet det opgives, at der til hver mulig værdi af  $q$  svarer netop én magnontilstand.

b) Find magnongassens varmeyfyldte og entropi som funktioner af temperaturen og konstanten  $D$ .

#### Opgave 4.5 (Vinter 86–87)

Vi betragter en ikke-vekselvirkende Bose-gas med kemisk potential lig med nul, svarende til at antallet af partikler ikke er bevaret. Partiklerne bevæger sig i  $d$

dimensioner. Sammenhængen mellem partiklernes energi  $\varepsilon$  og deres impuls  $\hbar\vec{q}$  er givet ved  $\varepsilon = c_1 q^\alpha$ , hvor  $c_1$  og  $\alpha$  er positive konstanter. Bestem forholdet  $PV/E$ , hvor  $P$  er trykket,  $V$  volumenet og  $E$  energien. Angiv hvorledes  $P$  afhænger af temperaturen.

#### Opgave 4.6 (Sommer 87)

En ideal Bose-gas består af  $N$  partikler, der er indeholdt i volumenet  $V$ . Partiklernes masse kaldes  $m$ . Opgaven går ud på at bestemme Bose-gassens varmekapacitet  $C_V$  ved temperaturer  $T \gg T_0$ , hvor  $T_0$  er temperaturen for Bose-Einstein kondensationen.

a) Når  $T$  går mod uendelig, nærmer  $C_V$  sig resultatet for en ideal Boltzmann gas. Find korrektionen til Boltzmann-resultatet som funktion af  $T_0/T$ , for  $T \gg T_0$ .

b) Angiv værdien af det under a) bestemte tilnærmede udtryk for  $C_V$  ved  $T = T_0$ . Sammenlign med det eksakte resultat og skitser varmekapaciteten som funktion af temperaturen for alle  $T$ .

#### Opgave 4.7

I denne opgave skal vi udlede Stefan-Boltzmann loven ved at benytte relationen  $TdS = dE + PdV$  på en fotongas. Det oplyses, at energien  $E$  er  $E = Vu(T)$ , hvor  $u$  er en funktion af temperaturen  $T$ , samt at  $P = u/3$ .

Find  $(\partial S/\partial T)_V$  og  $(\partial S/\partial V)_T$  og benyt identiteten  $\partial^2 S/\partial V \partial T = \partial^2 S/\partial T \partial V$  til at finde en differentiaalligning til bestemmelse af  $u(T)$ .

#### Opgave 4.8 (Sommer 88)

Vi betragter et ferromagnetisk materiale, der med god tilnærmelse kan opfattes som værende todimensionalt. Ferromagneten beskrives som en ideal gas af Bose-partikler, de såkaldte magnoner. Antallet af magnoner er variabelt som for en gas af fotoner. Det oplyses, at sammenhængen mellem magnonernes energi  $\hbar\omega$  og deres impuls  $\hbar\vec{q}$  er givet ved

$$\omega = D_1 q_x^2 + D_2 q_y^2$$

hvor  $\vec{q} = (q_x, q_y)$  er den todimensionale bølgevektor, mens  $D_1$  og  $D_2$  er positive konstanter. Magnonerne er beskrevet ved bølger af formen

$$e^{iq_x x + iq_y y} e^{-i\omega t}.$$

Det opgives, at der til hver mulig værdi af  $(q_x, q_y)$  svarer netop én magnontilstand, og det ferromagnetiske materiale antages at udfylde området  $0 < x < L$ ,  $0 < y < L$ .

a) Find magnongassens fri energi som funktion af temperaturen og de opgivne konstanter.

b) Find magnongassens varmekapacitet og entropi.

#### Opgave 4.9 (Sommer 88)

Denne opgave vedrører Bose-kondensation. Vi betragter en ideal Bose-gas, om hvilken det er oplyst, at tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  som funktion af energien  $\varepsilon$  er proportional med  $\varepsilon^\alpha$ , hvor  $\alpha$  er en konstant. Angiv og begrund en betingelse, som  $\alpha$  skal opfylde, for at Bose-kondensation er mulig. Diskuter betingelsen for en ideal gas af bosoner med masse  $m$  i hvert af de tre tilfælde, der svarer til bevægelse i én, to eller tre dimensioner.

#### Opgave 4.10 (Vinter 88–89)

En todimensional krystal kan med tilnærmelse beskrives som en ideal gas af bosoner, de såkaldte fononer, hvis antal er variabelt som for en gas af fotoner. Fononerne befinder sig i et område med areal  $A$ . Sammenhængen mellem fononernes energi  $\hbar\omega(\vec{q})$  og impuls  $\hbar\vec{q}$  er for små  $q$  givet ved

$$\omega = cq\left(1 - \frac{q^2}{q_0^2}\right), \quad (1)$$

idet  $\vec{q} = (q_x, q_y)$  er den todimensionale bølgevektor. Det oplyses, at antallet af tilstande i fladelementet  $\Delta q_x \Delta q_y$  er  $A \Delta q_x \Delta q_y / \pi^2$ .

1) I dette spørgsmål skal vi helt se bort fra det kubiske led  $-cq^3/q_0^2$  i (1), således at  $\omega = cq$ . Find fonongassens fri energi  $F$ , entropi  $S$ , tryk  $P$  og energi  $E$  som funktioner af temperaturen.

2) Idet vi nu beholder det kubiske led i (1), skal de i delspørgsmål 1) angivne termodynamiske størrelser bestemmes til laveste, ikke-forsvindende orden i  $T/\hbar cq_0$ .

#### Opgave 4.11 (Sommer 89)

En todimensional ideal gas af  $N$  bosoner med masse  $m$  og spin 0 er indeholdt i en beholder med volumen  $V = L^2$ , hvor  $L$  er sidelængden af det kvadrat, inden for hvilket bosonerne bevæger sig. Trykket  $P$  er den kraft per længdeenhed, hvormed gassen påvirker beholderens overflade. Sammenhængen mellem en partikels energi  $\varepsilon$  og impuls  $\vec{p} = (p_x, p_y)$  er givet ved

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



a) Find gassens energi  $E$  og varmekapacitet per partikel  $c_V = C_V/N$  ved temperaturer, der er så høje, at gassen kan regnes for klassisk. Angiv gassens tilstandsligning i denne grænse.

b) Benyt en rækkeudvikling, der er gyldig for høje temperaturer, til at finde  $E$  som funktion af temperaturen til laveste, ikke-forsvindende orden i Plancks konstant  $\hbar$ . Angiv gassens tilstandsligning og  $c_V$  på basis af den foretagne approksimation for  $E$ .

c) Giv en begrundelse for, at gassen ikke undergår en faseovergang ved lavere temperaturer.

#### Opgave 4.12 (Vinter 89–90)

I et bestemt ferromagnetisk materiale er sammenhængen mellem magnonernes energi  $\hbar\omega$  og bølgevektor  $\vec{q}$  givet ved

$$\omega = \omega_0 + D_1 q_x^2 + D_2 q_y^2 + D_3 q_z^2, \quad (1)$$

hvor  $\omega_0$  samt  $D_1, D_2$  og  $D_3$  er positive konstanter. Antallet af magnoner er variabelt som for en gas af fotoner. Det oplyses, at antallet af magnontilstande i volumenelementet  $d\vec{q}$  er halvt så stort som for fotoner. Det ferromagnetiske materiale antages at udfylde et kasseformet volumen  $0 < x < L, \quad 0 < y < L, \quad 0 < z < L$ .

Vi antager i det følgende, at  $kT \ll \hbar\omega_0$ , og at temperaturen ydermere er tilstrækkelig lav til, at (1) kan benyttes i hele  $\vec{q}$ -rummet.

- Find magnongassens fri energi  $F$ .
- Bestem magnongassens entropi  $S$  og energi  $E$ .

#### Opgave 4.13 (Sommer 90)

Et ferromagnetisk materiale ved lave temperaturer kan beskrives som en ideal gas af magnoner, dvs. Bose-partikler hvis antal er variabelt. Magnonernes energi regnes for proportional med kvadratet på deres impuls:  $(\hbar q)^2 = \hbar^2(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)$  eller

$$\varepsilon_{\vec{q}} = Dq^2 \quad ; \quad 0 \leq q \leq q_{\text{maks}} ,$$

hvor magnonernes maksimale energi,  $W = Dq_{\text{maks}}^2$ , er fastlagt ved at det totale antal tilstande er  $\mathcal{N}$ .

a) Bestem tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  som funktion af energien  $\varepsilon$  og parametrene  $\mathcal{N}$  og  $W$ . Find magnongassens fri energi  $F$ , entropi  $S$  og varmfylde  $C$ , som funktion af  $T$  i grænsen  $W/kT \gg 1$ .

b) Systemet påtrykkes et magnetisk felt  $B$ , og magnonernes energi ændres til

$$\varepsilon_{\vec{q}} = Dq^2 + \Delta \quad ; \quad \Delta = 2\mu_B B .$$

Find entropien  $S$  i grænsen  $W \gg \Delta \gg kT$ .

c) Systemet isoleres termisk ved temperaturen  $T$  i feltet  $B$ , hvorefter det indre felt reduceres reversibelt til 0 ("adiabatisk afmagnetisering"). Find systemets sluttemperatur  $T_0$  under de samme forudsætninger som ovenfor. Beregn værdien af  $T_0$ , når  $T = 1$  K,  $W/k = 100$  K og  $\Delta/k = 13.4$  K (svarende til  $B = 10$  T).

#### Opgave 4.14 (Vinter 90–91)

$N$  ens atomer med massen  $M$  danner en lineær kæde med længden  $L$ . Atomerne kan kun bevæge sig i kædens længderetning, og de enkelte atomer vekselvirker kun med deres to nærmeste naboer. Vekselvirkningens størrelse er givet ved kraftkonstanten  $K$ . Dette system kan beskrives som en ideal gas af bosoner uden spin, hvor antallet af bosoner er variabelt. Sammenhængen mellem energien af disse bosoner, som kaldes fononer, og deres bølgevektor  $\vec{q}$  er givet ved dispersionsrelationen:

$$\varepsilon_q = \hbar\omega_q = D|\sin(qa/2)| \quad ; \quad -\pi/a < q \leq \pi/a$$

hvor  $D = 2\hbar(K/M)^{1/2}$  og  $a = L/N$ .

a) Bestem tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$ , som funktion af energien  $\varepsilon$  og parametrene  $N$  og  $D$ . Beregn den fri energi  $F$  ved lave temperaturer ( $kT \ll D$ ), i en tilnærmelse der medtager leddet kvadratisk i  $\varepsilon$  i  $g(\varepsilon)$ . Find de tilsvarende værdier af entropien  $S$  og varmekapaciteten  $C$ .

b) Kvadratet på fluktuationen af det  $i$ 'te atoms position er

$$(\Delta u)^2 = \langle u_i^2 \rangle - \langle u_i \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2NM} \sum_q \frac{1}{\varepsilon_q} (1 + 2n_q)$$

hvor  $n_q$  er Bose-fordelingsfunktionen. Fononer med  $q \equiv 0$  beskriver en ensartet kompakt bevægelse af den lineære kæde. Forlanger vi at kædens massemidtpunkt skal ligge stille (fluktuationen i massemidtpunktets position er  $N^{-1/2}\Delta u$ ) må  $q$  for de mulige fonon-tilstande opfylde  $|q| \geq q_0 > 0$ . Giv en vurdering af  $q_0$  og den tilsvarende minimumsværdi  $\varepsilon_0$  af fononerens energi. Antag  $T = 0$  og beregn  $(\Delta u)^2$ ; benyt at  $\int 1/[x(1-x^2)^{1/2}]dx = \ln[\{1 - (1-x^2)^{1/2}\}/x]$ , og bestem  $\Delta u/a$  og  $\varepsilon_0$  for atomer med massetallet 12 og  $a = 3.5$  Å ( $\hbar^2/Ma^2 = 0.028$  meV),  $D = 10$  meV og  $N = 10^8$ .

#### Opgave 4.15 (Sommer 91)

De enkelte atomer i en ikke-vekselvirkende Bose-gas har en ikke-udartet grundtilstand med energien  $\varepsilon = 0$ , og et tre gange udartet niveau med energien  $\varepsilon = \Delta$ .

Atomerne har massen  $m$ . Der er  $N$  atomer i volumenet  $V$ , og  $T_0$  betegner temperaturen for Bose-Einstein kondensationen.

a) Angiv tilstandstætheden  $g(\varepsilon)$  for fri-partikel Bose-gassen. Opstil udtryk der bestemmer  $T_0$  i de to grænser,  $\Delta/kT_0 \rightarrow 0$  eller  $\infty$ .

Et magnetfelt  $B$  påvirker ikke grundtilstanden men triplet-niveauet splitter op i tre med energierne,  $\Delta_- = \Delta - \beta B$ ,  $\Delta_0 = \Delta$ , og  $\Delta_+ = \Delta + \beta B$ . Gassens magnetisering er  $M = -\beta[N(\Delta_+) - N(\Delta_-)]$ , hvor  $N(\Delta_{\pm})$  er antallet af atomer i  $\Delta_{\pm}$ -tilstandene.

b) Find susceptibiliteten  $\chi = (\partial M/\partial B)_{B \rightarrow 0}$  i tilfældet  $T < T_0 \ll \Delta/k$ , udtrykt ved  $N$ ,  $\Delta$ ,  $\beta$ ,  $T_0$  og temperaturen  $T$ .

#### Opgave 4.16 (Vinter 91–92)

En gas af  $N$  Bose-partikler ( $s = 0$ ) i volumenet  $V$  har den egenskab, at de i samme  $\vec{q}$ -tilstand danner par hvis energi  $2\varepsilon'_q \neq 2\varepsilon_q$ , hvor  $\varepsilon_q = \hbar^2 q^2/2m$  er energien af en fri partikel med massen  $m$ . – Er antallet af partikler i den  $\vec{q}$ te tilstand  $n_{\vec{q}} = 1, 2, 3, \dots$  er det tilsvarende energibidrag  $\varepsilon_q, 2\varepsilon'_q, \varepsilon_q + 2\varepsilon'_q, 4\varepsilon'_q, \varepsilon_q + 4\varepsilon'_q$ , osv. –

a) Opstil tilstandssummen  $Z_{\vec{q}}$ , som bestemmer bidraget fra den  $\vec{q}$ te tilstand til det store termodynamiske potential  $\Omega$ , og vis at

$$Z_{\vec{q}} = \frac{1 + e^{(\mu - \varepsilon_q)/kT}}{1 - e^{2(\mu - \varepsilon'_q)/kT}}$$

Angiv hvilke betingelse det kemiske potential  $\mu$  skal opfylde, og hvordan  $\Omega$  bestemmes af  $Z_{\vec{q}}$ .

b) Vis at middelværdien af  $n_{\vec{q}}$ , ved temperaturen  $T$ , er bestemt af to bidrag  $\bar{n}_{\vec{q}} = a_q + b_q$ , hvor

$$a_q = \frac{1}{e^{(\varepsilon_q - \mu)/kT} + 1} \quad ; \quad b_q = \frac{2}{e^{2(\varepsilon'_q - \mu)/kT} - 1}$$

Vis, f.eks. ved at benytte at entropien  $S = -\partial\Omega/\partial T = -(\Omega + \mu N - E)/T$ , at den indre energi bestemmes af

$$E = \sum_{\vec{q}} [a_q \varepsilon_q + b_q \varepsilon'_q]$$

I resten af opgaven benyttes  $\varepsilon'_q = r \varepsilon_q$ , hvor  $r$  er en positiv konstant uafhængig af  $q$ .

c) Udlod et udtryk for den temperatur  $T_0$ , hvor Bose-gassen begynder at kondensere.

d) Bestem antallet  $N_1$  af partikler i kondensatet og find varmekapaciteten  $C$  (ved det konstante volumen  $V$ ), når  $T < T_0$ .

## 5 Klassiske gasser

### Opgave 5.1 (Vinter 84–85)

En ikke-ideal, klassisk, enatomig gas består af  $N$  partikler i en beholder med rumfang  $V$ . Partiklernes indbyrdes vekselvirkning er beskrevet ved den potentielle energi

$$U(r) = U_0 e^{-r^2/a^2},$$

hvor  $U_0$  og  $a$  er konstanter, mens  $r$  angiver afstanden  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  mellem to partikler med stedvektorer  $\vec{r}_1$  og  $\vec{r}_2$ . Gassens temperatur er  $T$ .

a) Find tilstandsligningen til laveste orden i  $U_0$ , idet partiklernes indbyrdes vekselvirkning betragtes som svag.

b) Bestem forskellen mellem varmfylden ved konstant tryk og varmfylden ved konstant rumfang.

### Opgave 5.2 (Sommer 85)

I denne opgave skal vi undersøge tilstandsligningen for en ikke-ideal gas. Vi betragter en klassisk, enatomig gas bestående af  $N$  partikler i en beholder med rumfang  $V$ . Vekselvirkningen mellem to partikler er beskrevet ved den potentielle energi  $U$  givet ved

$$U(r) = +\infty \quad \text{for } r < r_0$$

og

$$U(r) = -U_0 \frac{r_0^6}{r^6} \quad \text{for } r > r_0,$$

hvor  $U_0$  er en positiv konstant og  $r$  afstanden mellem de to partikler.

a) Find tilstandsligningen til laveste orden i  $U_0$ .

b) Find  $(\partial P/\partial V)_T$  og  $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$  ud fra resultatet i a), og vis at de fundne udtryk ikke begge kan være nul. Angiv udseendet af den van der Waals' ligning, der ved lave tætheder stemmer overens med den i a) fundne tilstandsligning.

c) Find ud fra den i b) bestemte van der Waals' ligning den temperatur, hvor  $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ . Hvad er den fysiske betydning af denne temperatur? Angiv dens størrelse for værdierne  $U_0/k = 110$  K og  $r_0 = 3,8 \cdot 10^{-10}$  m. Vælg det grundstof i det periodiske system, som du mener er bedst beskrevet ved denne model og begrund dit valg.

### Opgave 5.3 (Vinter 85–86)

En klassisk gas bestående af  $N$  atomer opgives at adlyde tilstandsligningen

$$P(V - b) = NkTe^{-a/NkTV},$$

hvor  $a$  og  $b$  er positive konstanter, mens  $P, V$  og  $T$  som sædvanlig angiver tryk, rumfang og temperatur. Find den temperatur, hvor  $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$  og diskuter en mulig fysisk fortolkning af konstanterne  $a$  og  $b$  for små værdier af disse.

### Opgave 5.4 (Sommer 86)

En klassisk enatomig gas består af  $N$  partikler i en beholder med rumfang  $V$ . Partiklernes indbyrdes vekselvirkning er beskrevet ved den potentielle energi

$$U(r) = +\infty \text{ for } r < R_1, \quad U(r) = -U_0 \text{ for } R_1 < r < R_2, \quad U(r) = 0 \text{ for } r > R_2,$$

hvor  $U_0$  er en positiv konstant, mens  $r$  er afstanden mellem to partikler.

- Bestem tilstandsligningen til laveste orden i  $U_0$ .
- Find forskellen mellem varmfylden ved konstant tryk og ved konstant rumfang og sammenlign med resultatet for en ideal gas.

### Opgave 5.5 (Vinter 89–90)

En klassisk gas af partikler med masse  $m$  bevæger sig i to dimensioner. Gassens temperatur  $T$  er så høj, at partiklernes hastighedsfordeling er beskrevet ved Maxwell-fordelingen hørende til bevægelse i to dimensioner. Den kinetiske energi  $\varepsilon$  af en partikel med masse  $m$  er  $\varepsilon = mv^2/2$ , hvor  $\vec{v} = (v_x, v_y)$  er partiklens hastighed. Find middelværdierne  $\overline{\varepsilon}$  og  $\overline{\varepsilon^2}$ , og angiv værdien af det dimensionsløse forhold

$$\frac{\overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2}{\overline{\varepsilon}^2}.$$

## Appendix A

Stirlings formel:

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N} \sqrt{2\pi N} \quad ; \quad \text{for } N \gg 1 \quad (S.1)$$

eller

$$\ln N! \simeq (N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi}. \quad (S.2)$$

Er  $N \gg 1$  kan man med god tilnærmelse erstatte kvadratroden i (S.1) med 1, jf. opgave 1.4, og benytte

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N} \quad ; \quad \ln N! \simeq N \ln N - N. \quad (S.3)$$

---

**Gammafunktionen:**

Gammafunktionen er defineret som

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty z^{x-1} e^{-z} dz, \quad (G.1)$$

og har egenskaben

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \quad (G.2)$$

Denne ligning kan benyttes ved udregning af  $\Gamma(x)$  for halv- og heltallige værdier af  $x$  ud fra

$$\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \quad ; \quad \Gamma(1) = 1. \quad (G.3)$$

F.eks. er

$$\Gamma(\frac{5}{2}) = \Gamma(\frac{3}{2} + 1) = \frac{3}{2}\Gamma(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}, \quad (G.4)$$

og er  $x$  et helt tal ( $\geq 1$ ) fås

$$\Gamma(x) = (x-1) \cdot (x-2) \cdots 1 = (x-1)! \quad (G.5)$$

---

**Fermion-integral:**

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-x})\Gamma(x)\zeta(x) \quad (x > 0) \quad ; \quad \int_0^\infty \frac{dz}{e^z + 1} = \ln 2. \quad (A.1)$$

**Boson-integral:**

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z - 1} = \Gamma(x)\zeta(x) \quad (x > 1). \quad (A.2)$$

$$\begin{array}{cccc} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} & \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} & \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} & \zeta(8) = \frac{\pi^8}{9450} \\ \zeta(\frac{3}{2}) = 2.612 & \zeta(\frac{5}{2}) = 1.341 & \zeta(3) = 1.202 & \zeta(5) = 1.037 \end{array}$$