Fizyka ciała stałego komentarz do wykładu 06

Elementy fizyki statystycznej i model swobodnych elektronów w metalu

Kilka uwag o modelu elektronów swobodnych

Zarys teorii kwantów który został przedstawiony we wcześniejszych komentarzach nie były dyskutowany tylko w celu jej poznania, ale w celu zastosowania jej do opisu zachowania elektronów w ciałach stałych o różnej budowie wewnętrznej w tym miejscu skupimy się na metalach. Poprzednie rozważania dostarczają narzędzi do opisu elektronów poruszających się swobodnie w pudle potencjału. Musimy zatem ocenić, które elektrony w metalu możemy uważać za swobodne w wyżej przytoczonym sensie. W tym miejscu celowe jest podkreślenie pewnej ważnej cechy metalu, a mianowicie przewodności elektrycznej. Ponieważ elektrony w metalu przepływają tak łatwo, muszą być swobodne, aby mogły się poruszać wewnątrz ograniczonego kawałka metalu i zamiast być ściśle związane z jądrem należą do metalu jako całości. Dlatego nazywamy je elektronami swobodnymi. Jednak dla oderwania wszystkich elektronów od atomu wymagana byłaby duża ilość energii. Taką energię jonizacji można zmierzyć i jak można oczekiwać, łatwiej oderwać elektrony walencyjne z niecałkowicie obsadzonej powłoki zewnętrznej, nie elektrony z którejkolwiek powłoki wewnętrznej. W modelu elektronów swobodnych metalu rozważamy trójwymiarowe pudło potencjału (ściany oczywiście są ścianami doskonale odbijającymi) i napełniamy je elektronami walencyjnymi. Próbujemy następnie opisać własności metalu opierając się na takiej „chmurze" elektronów lub inaczej mówiąc gazie Fermiego o ujemnym ładunku. Szereg dodatnich jonów jest w tym momencie pomijany, zakładając jedynie, że neutralizują one ujemne ładunki elektronów, w wyniku czego wypadkowy ładunek metalu jest równy zeru. Takie założenie równoważne jest przyjęciu, że ładunki dodatnie są rozmieszczone w sposób ciągły w całej objętości metalu zamiast być zlokalizowane w położeniach jonów. Taka jednorodna gęstość ładunków dodatnich wytwarza jednorodny rozkład energii potencjalnej w metalu, w którym porusza się gaz elektronowy. Powracamy zatem do studni potencjału z płaskim dnem. Należy być świadomym wielkości tego przybliżenia: dodatnio naładowany jon przedstawia znaczny potencjał przyciągający dla elektronu. W rzeczywistości jest on porównywalny ze skokiem potencjału zachodzącym na powierzchni. Jest to bardzo istotne stwierdzenie, do którego będziemy wracać.

Termodynamiczny i statystyczny opis układu wielu cząstek.

Istnieją dwa wzajemnie uzupełniające się sposoby opisu układu bardzo wielu cząsteczek: opis termodynamiczny i opis statystyczny.

W opisie termodynamicznym, nie wnikając w naturę ani zachowanie cząstek układu, traktujemy układ makroskopowo, tzn. opisujemy go przy pomocy makroskopowo mierzalnych wielkości taki jak objętość, ciśnienie, temperatura. Wielkości te nazywamy parametrami stanu, gdyż jednoznacznie określają stan równowagi układu, czyli stan, w którym układ pozostaje dowolnie długo. W pewnych przypadkach należy podać jeszcze uzupełniające parametry, takie jak koncentracje poszczególnych cząstek układu, natężenie pola elektrycznego czy magnetycznego, w których znajduje się układ i inne.

W termodynamicznym opisie stanów równowagi i różnych zmian (procesów) zachodzących w układach wykorzystujemy pewne, ogólnie obowiązujące w przyrodzie prawa, tzw. zasady termodynamiki. Z zasad tych wynika, że wszelkie procesy w izolowanych układach przebiegają w takim kierunku, aby entropia, S układu wzrastała tzn. aby

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} > 0 \qquad (7.1)$$

Procesy ustają układ osiąga stan równowagi gdy entropia układu osiąga wartość maksymalną.

$$S = S_{\max} \qquad (7.2)$$

Można udowodnić, że warunek równowagi (7.2) jest równoważny warunkowi minimum energii swobodnej układu:

$$F = U - TS \quad , \tag{7.3}$$

Z pierwszej zasady dynamiki wynika, że na zmianę energii wewnętrznej układu dU składają się dwie formy wymiany energii: ciepło $dQ = TdS$ oraz praca $-pdV$. Jeżeli jednak zmienia się liczba cząstek układu *N*, to i ta zmiana staje się przyczynkiem do zmiany energii wewnętrznej układu, gdyż każda uciekająca lub przybywająca cząsteczka do układu niesie ze pewną porcję energii. W rezultacie w ogólnym przypadku:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad , \tag{7.4}$$

gdzie parametr μ nazywa się potencjałem chemicznym układu. Jak wynika ze związku (7.4)

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \tag{7.5}$$

Rozpisując różniczkę energii swobodnej:

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN \tag{7.6}$$

otrzymujemy następujące wyrażenie opisujące potencjał chemiczny:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} . \tag{7.7}$$

W oparciu o związki (7.5) i (7.7) potencjał chemiczny można zinterpretować jako zmianę energii wewnętrznej układu lub energii swobodnej, która następuje w wyniku dołączenia lub ubytku jednej cząstki z układu; wszystkie pozostałe parametry od których zależy U i F uważa się przy tym za stałe.

Połączmy dwa układy o potencjałach chemicznych μ_1 i μ_2 umożliwiając wymianę cząstek między układami (na przykład wymianę elektronów między dwoma kawałkami różnych metali). W tym przypadku stan równowagi termodynamicznej zostanie osiągnięty wówczas, gdy energia swobodna całego złożonego układu osiągnie wartość minimalną, spełniając warunek $dF = 0$. Zakładając stałość temperatury i objętości układu z (7.6) otrzymamy:

$$\mu_1 dN = \mu_2 dN \tag{7.8}$$

gdzie $\mu_1 dN$ przedstawia wzrost energii pierwszego podukładu przy przejściu do niego dN cząsteczek, $\mu_2 dN$ - zmniejszenie energii drugiego podukładu. Zatem warunkiem równowagi złożonego układu jest równość potencjałów chemicznych składników układu.

$$\mu_1 = \mu_2 \tag{7.9}$$

Mikroskopowy opis układu wielu cząstek polega na powiązaniu makroskopowych własności układu ze stanami cząstek układu. Z takim mikroskopowym opisem układu spotkaliśmy się przy omawianiu teorii kinetycznej gazów, gdzie zostały powiązane makroskopowe wielkości takie jak ciśnienie, temperatura, lepkość gazu z prędkościami: średnią i średnią kwadratową cząstek.

Załóżmy na początek, że zachowanie się cząsteczek układu podlega prawo mechaniki klasycznej (na przykład, że są to cząsteczki gazu idealnego). Wówczas stan każdej cząsteczki jest jednoznacznie określony przez zadanie trzech współrzędnych położenia (x, y, z) i trzech składowych pędu (p_x, p_y, p_z). Można więc powiedzieć, że stan cząstki jest określony przez zadanie położenia cząsteczki w sześciowymiarowej przestrzeni współrzędnych fazowych (x, y, z, p_x, p_y, p_z) zwanych **przestrzenią fazową**. W zasadzie znając początkowy mikrostan układu tzn. znając początkowe położenie wszystkich cząstek w przestrzeni fazowej i znając siły działające, można w oparciu o praw mechaniki, przewidzieć mikrostan układu w każdej, dowolnej chwili. W rzeczywistości takie podejście do opisu układu wielu cząstek jest

nierealne. Nierealność jest związana z niemożliwością rozwiązania olbrzymiej liczby równań ruchu i śledzenia tym samym ruchu każdej cząstki z osobna. Zbędność takiego opisu wiąże się z kolei z tym, że w wyniku zderzeń między cząstkami układ po krótkim czasie „zapomina" o początkowym mikrostanie i ustala się pewien makroskopowy stan równowagi, niezależny od początkowych współrzędnych cząstek w przestrzeni fazowej. Co więcej makroskopowy stan równowagi może nie zmieniać się przez dowolnie długi okres czasu, podczas gdy współrzędne cząstek w przestrzeni fazowej, w wyniku zderzeń zmieniają się w tym czasie bezustannie. Inaczej mówiąc każdy określony mikrostan układu, scharakteryzowany przez określone parametry stanu, może być zrealizowany przez bardzo wiele mikrostanów, tzn. przez bardzo wiele możliwości rozmieszczenia poszczególnych cząsteczek w przestrzeni fazowej. Liczbę mikrostanów *W* prowadzących do takiego samego mikrostanu nazywamy prawdopodobieństwem termodynamicznym. Im większa jest liczba mikrostanów realizujących dany makrostan, tym większe jest jego prawdopodobieństwo. Prawdopodobieństwo termodynamiczne mikrostanu układu związane jest z entropią układu *S* relacją znaną jako relacja Boltzmanna:

$$S = k_B \ln W \qquad (7.10)$$

Naturalny przebieg procesów termodynamicznych w kierunku wzrastającej entropii układu odpowiada więc przechodzeniu od stanów mniej prawdopodobnych do bardziej prawdopodobnych. Stan równowagi termodynamicznej układu, charakteryzujący się maksymalną wartością entropii, odpowiada stanowi maksymalnego prawdopodobieństwa.

Przykład Rozważmy możliwie najprostszy układ. N cząsteczek (punktów materialnych) umieszczonych w naczyniu o stałej objętości. Jest to model jednoatomowego gazu doskonałego dostatecznie rozrzedzonego, tak że średnia odległość międzycząsteczkowa jest na tyle duża, że pozwala zaniedbać efekty kwantowe. Naczynie dzielimy na dwie części lewą i prawą. Wybieramy jako stan początkowy jakiś stan wysoce uporządkowany np. wszystkie cząsteczki znajdują się w jednej połowie i obserwujemy ewolucję w czasie. Po czasie *t* zwanym czasem relaksacji, układ osiąga równoliczny rozdział cząsteczek między obie połowy naczynia: $N' = \frac{N}{2}$. Stan ten nie zmienia się w czasie i wykazuje jedynie niewielkie fluktuacje, które można pominąć, gdy całkowita liczba cząsteczek jest duża. **Równomierny rozkład cząsteczek jest więc niezależny od czasu i odpowiada stanowi równowagi.**

Spróbujmy to pokazać formalnie niech $\Omega(N')$ oznacza liczbę możliwych konfiguracji, czyli liczbę mikrostanów układu tzn. liczbę różnych rozkładów N cząsteczek między dwie połowy naczynia takich, że w lewej połowie znajduje się N' cząsteczek. $\Omega(N')$ jest równa liczbie sposobów wybrania N' przedmiotów z populacji N takich przedmiotów. W języku kombinatoryki ponieważ cząsteczki są rozróżnialne (to tak jakby każda z nich posiadała unikalny numer) liczba ta jest opisana jako kombinacja N' z N elementów

$$\Omega(N') = \frac{N!}{N'!(N-N')!} \qquad (7.11)$$

Liczba konfiguracji bardzo szybko rośnie ze wzrostem N dlatego dogodniej jest rozważać jej logarytm. Wyrażając silnie za pomocą wzoru Sterlinga

$$\ln x! = x \ln x - x \qquad (7.12)$$

który bardzo dobrze przybliża wyrażenie (7.11) już dla x=5 możemy $\ln \Omega(N')$ zapisać w postaci:

$$\ln \Omega(N') = N \ln N - N - (N-N')\ln(N-N') - N' \ln N' \qquad (7.13)$$

Biorąc pochodną wyrażenia (7.13) mamy:

$$\frac{d\ln\Omega(N')}{dN'} = \ln\frac{N-N'}{N'} \qquad (7.14)$$

dla $N' = \frac{N}{2}$ pochodna staje się równa zeru więc $\Omega(N')$ osiąga w tym punkcie maksimum.

Ściśle biorąc wszystkie cząstki podlegają ogólniejszej mechanice kwantowej. Zgodnie z obowiązującą w niej zasadą nieoznaczoności, nieokreśloności współrzędnej położenia Δx i składowej pędu Δp_x związane są relacją $\Delta x \Delta p_x = h$. Wobec tego stan cząstki w przestrzeni fazowej nie jest reprezentowany punktem jak w mechanice klasycznej, ale komórką o objętości:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 \qquad (7.15)$$

Jeżeli cząstki zamknięte są w przestrzeni o objętości V, wówczas objętość tą można traktować jako nieoznaczoność położenia cząstki. Stan jednej cząstki (nie uwzględniając spinu) w przestrzeni pędów p_x, p_y, p_z reprezentuje komórka o objętości h^3/V. Skończona objętość komórki powoduje, że skończona jest liczba stanów $g(p)\Delta p$ cząstek o pędach zawartych w przedziale od p do $p + \Delta p$ i tym samym skończona jest liczba stanów $g(E)\Delta E$ cząstek o energiach zawartych w przedziale od E do $E + \Delta E$. Skończona jest też całkowita liczba stanów cząstek o energiach z przedziału od 0 do E:

$$G = \int_0^E g(E)dE \qquad (7.16)$$

Funkcje $g(E)$ nazywamy funkcją gęstości stanów. Przy dostatecznie dużych wartościach V, wartości h^3/V są bardzo małe i cząsteczki mają praktycznie ściśle określone pędy – zachowują się jak cząstki klasyczne. W mikroskopowym opisie układu wielu cząstek, jak stwierdziliśmy nie jest możliwe, a co więcej potrzebne określenie stanu każdej cząstki z osobna. Możliwym jest natomiast statystyczny mikroopis układu, tzn. określenie najbardziej prawdopodobnego rozkładu cząstek według różnych wielkości fizycznych, takich jak pęd i energia charakteryzujących cząstki. Na przykład najbardziej nas interesująca funkcja rozkładu energii $f(E)$ określa średnią liczbę cząstek w danym stanie o energii E. Jeżeli więc $g(E)dE$ oznacza liczbę możliwych stanów o energiach zawartych pomiędzy E i $E + dE$ to liczba cząstek $dN = N(E)dE$, których energie zawarte są w podanym przedziale, wynosi:

$$dN = N(E)dE = f(E)g(E)dE \qquad (7.17)$$

Funkcje $N(E) = f(E)g(E)$ nazywa się często pełną funkcją rozkładu. Konkretna postać funkcji rozkładu czyli jak często mówimy statystyki zależy od natury cząstek stanowiących układ oraz specyfiki tego układu. Rozróżniamy klasyczną statystykę Maxwella-Boltzmanna oraz dwie statystyki kwantowe: Bosego-Einsteina i Fermiego-Diraca.

Statystyka Maxwella-Boltzmanna

Statystyka Maxwella-Boltzmanna (M-B) obowiązuje tzw. niezdegenerowane układy cząstek, tzn. układy, w których całkowita liczba cząstek N jest znacznie mniejsza od całkowitej liczby stanów G:

$$N/G << 1 \qquad (7.18)$$

Oznacza to, że statystyka M-B stosuje się do przypadków, gdzie średnie obsadzenie stanów jest znacznie mniejsze od jedności.

Statystykę M-B nazywa się często statystyką klasyczną bo stosuje się ona do cząstek klasycznych (np. do cząstek gazu idealnego). Dla cząstek tych wielkości fizyczne charakteryzujące stan cząstki zmieniają się praktycznie w sposób ciągły i związana z tym

duża liczba stanów zapewnia spełnienie warunku (7.18) Statystykę M-B stosuje się także do w przypadku cząstek kwantowych o ile tylko układ spełnia warunek (7.18). Jeżeli warunek jest spełniony to prawdopodobieństwo, że dwie cząsteczki znajdą się w tym samym stanie jest praktycznie równe zeru, w wobec tego jest obojętne czy obowiązuje czy też nie obowiązuje zakaz Pauliego.

W celu otrzymania funkcji rozkładu $f(E)$ w statystyce M-B rozważmy zderzenia dwóch cząstek, o energiach odpowiednio E_1 i E_2 przed zderzeniem oraz E_3 i E_4 po zderzeniu $(E_1E_2)\rightarrow(E_3E_4)$ liczba takich zderzeń w jednostce czasu jest proporcjonalna do średniej liczby cząstek w stanach wyjściowych tj. do iloczynu $f(E_1)\ f(E_2)$ i nie zależy od liczby cząstek w stanach końcowych, gdyż nie obowiązuje zakaz Pauliego. Liczba cząstek z przejściami odwrotnymi $(E_3E_4)\rightarrow(E_1E_2)$ jest odpowiednio proporcjonalna do $f(E_3)\ f(E_4)$. W równowadze termodynamicznej obydwie liczby zderzeń muszą być równe:

$$f(E_1)\ f(E_2)= f(E_3)\ f(E_4) \quad . \tag{7.19}$$

Korzystając z zasady zachowania energii $E_1+E_2 = E_3 + E_4$ możemy napisać:

$$f(E_1)\ f(E_2)= f(E_3)\ f(E_1 + E_2 - E_3) \tag{7.20}$$

i po zlogarytmowaniu otrzymujemy:

$$\ln f(E_1)+\ln f(E_2)=\ln f(E_3)+\ln f(E_1+E_2-E_3) \tag{7.21}$$

Różniczkujemy powyższe wyrażenie względem E_1 i E_2 traktując E_1, E_2 i E_3 jako zmienne niezależne:

$$\frac{1}{f(E_1)}\frac{df(E_1)}{dE_1}=\frac{1}{f(E_1+E_2-E_3)}\frac{df(E_1+E_2-E_3)}{d(E_1+E_2-E_3)} \tag{7.22a}$$

$$\frac{1}{f(E_2)}\frac{df(E_2)}{dE_2}=\frac{1}{f(E_1+E_2-E_3)}\frac{df(E_1+E_2-E_3)}{d(E_1+E_2-E_3)} \tag{7.22b}$$

Porównując stronami (7.22a) i (7.22b) otrzymujemy:

$$\frac{1}{f(E_1)}\frac{df(E_1)}{dE_1}=\frac{1}{f(E_2)}\frac{df(E_2)}{dE_2} \tag{7.23}$$

Lewa strona równania zależy od E_1 prawa tylko od E_2. Równość (7.23) może być tylko spełniona, gdy lewa i prawa strona równania (7.23) są równe jednej i tej samej wartości stałej:

$$\frac{1}{f(E)}\frac{df(E)}{dE}=\beta \tag{7.24}$$

po scałkowaniu równania (7.24) otrzymujemy:

$$f(E)= Ae^{\beta E} \tag{7.25}$$

gdzie A jest stałą całkowania (czynnikiem normalizującym rozkładu). Stałą A wygodnie jest zastąpić inną stałą wzorem $e^{\alpha} = A$. Czynnik normalizacyjny znajdujemy z warunku, że suma wszystkich cząstek układu równa jest całkowitej liczby cząstek N:

$$\int_0^{\infty} N(E)dE = \int_0^{\infty} f(E)g(E)dE = N \tag{7.26}$$

Potrzebną w (7.26) funkcję gęstości stanów $g(E)$ łatwo można znaleźć dla cząstek gazu idealnego bez oddziaływań . Odpowiednie rachunki prowadzą do wyniku:

$$e^{\alpha} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^3}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{7.27}$$

Ponadto z korespondencji z termodynamiką (doświadczeniem) otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \tag{7.28}$$

Parametr β znajdujemy w funkcji rozkładu (7.25) znajdujemy z warunku zachowania energii – suma energii wszystkich cząstek układu musi być równa całkowitej energii wewnętrznej układu U :

$$U = \int_0^\infty EN(E)dE = \int_0^\infty Ef(E)g(E)dE \tag{7.29}$$

Wstawiając do tego warunku funkcję gęstości stanów $g(E)$ dla gazu idealnego oraz znane z kinetycznej teorii wyrażenie na energię wewnętrzną gazu $U = 3/2NkT$ otrzymamy:

$$\beta = \frac{-1}{kT} \tag{7.30}$$

Ostatecznie więc funkcja rozkładu M-B ma postać:

$$f_{M-B}(E) = e^{(\mu - E)/kT} \tag{7.31}$$

Obliczając ze wzoru (7.16) całkowitą liczbę stanów G dla gazu idealnego (jako górną granicę całkowania wstawiamy $E = 3kT/2$) znajdujemy konkretną postać kryterium (7.18) dla niezdegenerowanego gazu:

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^3}{2\pi mkT}\right)^{3/2} << 1 \tag{7.32}.$$

Można stwierdzić, że kryterium to jest spełnione dla wartości koncentracji $n = N/V$ i mas cząstek wszystkich gazów w warunkach normalnych. Dla elektronów w metalach ($n \approx 10^{28} m^{-3}$ i $m \approx 10^{-30} kg$) warunek (7.32) spełniony dopiero w temperaturach 1000K, w których metal jako ciało stałe nie istnieje.

Statystyka Fermiego-Diraca

Statystyka Fermiego-Diraca (F-D) stosujemy przy opisie zdegenerowanego gazu fermionów . Fermionami nazywamy cząstki o spinie ½ (elektrony, protony, neutrony, neutrino i inne). Jak wiadomo cząstki te opisują antysymetryczne funkcje falowe w związku z tym obowiązuje je zakaz Pauliego.

Dla znalezienia funkcji rozkładu $f(E)$ dotyczącej fermionów, rozpatrzmy zderzenia dwóch fermionów, stosując analogiczne oznaczenia jak w zderzeniach opisanych przy analizie rozkładu M-B. Liczba zderzeń z przejściem $(E_1E_2) \to (E_3E_4)$ będzie teraz nie tylko proporcjonalna do stopnia obsadzenia stanów o energiach wyjściowych czyli $f(E_1)\ f(E_2)$, ale również do nieobsadzenia poziomów końcowych, czyli do $[1-f(E_3)][1-f(E_4)]$. Ze względu bowiem na zakaz Pauliego, fermiony nie mogą przechodzić do stanów już zajętych. Podobnie liczba zderzeń z przejściem odwrotnym $(E_3E_4) \to (E_1E_2)$ będzie proporcjonalna do $f(E_3)\ f(E_4)$ oraz do $[1-f(E_1)][1-f(E_2)]$. W stanie równowagi obie liczby zderzeń muszą być równe

$$f(E_1)\ f(E_2)[1-f(E_3)][1-f(E_4)] = f(E_3)\ f(E_4)[1-f(E_1)][1-f(E_2)] \tag{7.33}$$

Dzieląc powyższe równania $f(E_1)\ f(E_2) f(E_3)\ f(E_4)$ otrzymamy:

$$\left[\frac{1}{f(E_4)} - 1\right]\left[\frac{1}{f(E_3)} - 1\right] = \left[\frac{1}{f(E_2)} - 1\right]\left[\frac{1}{f(E_1)} - 1\right] \tag{7.34}$$

Porównując równanie z (7.34) z (7.19) widzimy że funkcja: $\frac{1}{f(E)}-1$ spełnia takie równanie jak funkcja $f(E)$, w statystyce M-B. Wykonując analogiczne obliczenia jak w przypadku statystki M-B otrzymujemy:

$$\left[\frac{1}{f(E)}-1\right]^{-1}\frac{d}{dE}\left[\frac{1}{f(E)}-1\right]=\gamma, \qquad (7.35)$$

gdzie γ jest stałą.

Po scałkowaniu równania (7.35) otrzymujemy:

$$\frac{1}{f(E)}-1=Be^{\gamma E} \qquad \text{dla} \quad f(E)<<1 \qquad (7.36)$$

gdzie B jest stałą całkowania (czynnikiem normalizacyjnym). Dla małych obsadzeń tj. dla $f(E)<<1$ jeden w (7.36) można opuścić i funkcja rozkładu F-D przyjmuje postać charakterystyczną dla rozkładu M-B.

$$f(E)=B^{-1}e^{-\lambda E} \qquad (7.37)$$

Przez porównanie z związku (7.37) z funkcją (7.37) można znaleźć stałe parametry B i γ funkcji rozkładu F-D:

$$B=e^{-\mu/kT},\gamma=1/kT$$

W rezultacie funkcja rozkładu F-D przedstawia się następująco:

$$f_{E-D}(E)=\frac{1}{e^{(E-\mu)/kT}+1} \qquad (7.38)$$

W temperaturze zera bezwzględnego $T=0\,\mathrm{K}$, potencjał chemiczny nazywa się energią (poziomem) Fermiego E_F

$$\mu(0)=E_F \qquad (7.39)$$

należy zaznaczyć, że niekiedy szczególnie w fizyce półprzewodników również w temperaturach różnych od 0 K potencjał chemiczny nazywany jest poziomem Fermiego.
Można zauważyć, że

$$\lim_{T\to 0} f_{F-D}(E)=\begin{cases}1, E<E_F\\ 1/2, E=E_F\\ 0, E>E_f\end{cases} \qquad (7.40)$$

W temperaturze zera bezwzględnego funkcja rozkładu F-D zmienia się skokowo. Wszystkie najniższe poziomy energetyczne aż do energii E_F są całkowicie obsadzone – prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi 1, czyli to, że poziom jest obsadzony jest pewne. Pozostałe stany o energiach większych od E_F są puste prawdopodobieństwo ich obsadzenia wynosi 0. Takie zachowanie jest zrozumiałe, gdyż w temperaturze zera bezwzględnego układ znajduje się w najniższym stanie energetycznym, w którym fermiony zajmują najniższe poziomy energetyczne z przestrzeganiem zakazu Pauliego. Działanie tego zakazu sprawia, że w temperaturze 0 K wszystkie fermiony nie mogą się znaleźć na zerowym poziomie energetycznym, jak przewidywałaby statystyka klasyczna. Z przebiegu funkcji rozkładu F-D w temperaturze 0 K wynika, że energia Fermiego E_F - jest to najwyższa energia jaką mogą posiadać fermiony w temperaturze zera bezwzględnego. Ponieważ rozważaliśmy gaz cząstek swobodnych, więc energia ta odpowiada energii kinetycznej i jest zawsze dodatnia. Energię Fermiego można wyliczyć z warunku normalizacji (dla $T=0K$), że suma wszystkich cząstek musi być równa liczbie cząstek układu N :

$$\int_0^{E_F} N(E)dE = \int_0^{E_F} f_{F-D}(E)g(E)dE = N \qquad (7.41)$$

Ponieważ dla $T = 0K$ w przedziale energii od 0 do E_F funkcja rozkładu $f_{F-D}(E) = 1$ więc korzystając z wyrażenia opisującego gęstość stanów cząstek swobodnych otrzymujemy:

$$\frac{8\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2} E_F{}^{3/2} = N \qquad (7.42)$$

Stąd:

$$E_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \qquad (7.43)$$

gdzie $n = N/V$ jest koncentracją fermionów. W metalach wartość energii Fermiego jest rzędu kilku eV.

Oszacujmy dla ilustracji ile energia Fermiego E_F wynosi dla miedzi dla temperatury $T = 0$. Przyjmując, że miedź ma jeden swobodny elektron na atom znajdujemy:

$$\frac{N}{V} = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 8.9 \cdot 10^6}{63.5} = 8.43 \cdot 10^{28} \, elektonow/m^3$$

$$E_F = \frac{3^{2/3} \cdot \pi^{4/3} \cdot 1.054^2 10^{-68} \cdot 84.3^{2/3} \cdot 10^{18}}{2 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}} \approx 7.05eV$$

Dla $T > 0\,\mathrm{K}$ część fermionów ulega termicznemu wzbudzenia do stanów leżących powyżej energii Fermiego, pozostawiając po sobie nieobsadzone stany o energii niższej niż E_F. Energia wzbudzenia termicznego $(\approx kT)$ w temperaturach bliskich pokojowej jest rzędu setnych eV, a więc mała w porównaniu do E_F. W rezultacie w temperaturach niezbyt wysokich funkcja rozkładu F-D (7.38) różni się od rozkładu dla $T = 0K$ tylko w najbliższym sąsiedztwie E_F. Potencjał chemiczny μ można znaleźć z warunku normalizacji dla $T > 0K$:

$$\int_0^{\infty} f_{F-D}(E)g(E)dE = N\,. \qquad (7.44)$$

Całki tej nie da się policzyć analitycznie. Obliczenie przybliżone dla niskich temperatur takich że $(kT << E_F)$ daje następujące wyrażenie na μ:

$$\mu \approx E_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right]. \qquad (7.45)$$

Ponieważ kT jest staje się rzędu E_F dopiero w temperaturach rzędu $10^4 K$, zatem w realnych temperaturach $\mu \approx E_F$. W bardzo wysokich temperaturach zdegenerowany gaz fermionów przechodzi w gaz niezdegenerowany, opisany statystyką M-B. W takich warunkach potencjał chemiczny staje się ujemny i praktycznie maleje liniowo ze wzrostem temperatury. Ze wzrostem temperatury stopień degeneracji układu maleje. Należy jednak pamiętać, że potencjał chemiczny i w szczególności energia Fermiego zależą również od koncentracji fermionów i w przypadkach gdy koncentracja ta rośnie silnie z temperaturą (np. w półprzewodnikach) wzrost temperatury może zamiast zmniejszania spowodować wzrost stopnia degeneracji układu. Zawsze o stopniu degeneracji decyduje położnie poziomu Fermiego, im niżej leży poziom Fermiego, tym niższy stopień degeneracji.

Jak wynika z postaci rozkładu F-D niezależnie od temperatury:

$$f_{F-D}(E) = 1/2, \quad E = \mu \qquad (7.46)$$

Można więc potencjał chemiczny μ i w szczególności energię Fermiego E_F zdefiniować jako poziom dla którego prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi ½.

Na koniec policzmy średnią energię cząstek podlegających statystyce F-D dla $T = 0K$. Korzystając z definicji wartości średniej (suma energii wszystkich cząstek podzielona przez liczbę cząstek) oraz wyrażenia na gęstość stanów $g(E)$ cząstek swobodnych otrzymujemy:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{E_F} EN(E)dE}{\int_0^{E_F} N(E)dE} = \frac{\int_0^{E_F} E^{3/2}dE}{\int_0^{E_F} E^{1/2}dE} = \frac{3}{5}E_F \qquad (7.47)$$

Średnia energia fermionów w $T = 0K$ jest rzędu E_F. Układ klasycznych cząstek (średnia energia $3/2kT$) musiałby mieć temperaturę rzędu $10^4 K$ aby cząstki tego układu miały średnią energię taką jaką mają fermiony.

Ciepło właściwe metali

W myśl teorii klasycznej ciepło właściwe prostego metalu pochodzi od drgań sieci o powinno wynosić $6\,cal/mol$. Ponieważ jednak ze wzrostem temperatury rośnie energia translacyjna elektronów walencyjnych także elektrony powinny wnosić przyczynek do ciepła właściwego. Jeśliby energia każdego elektronu była niezależna od całej reszty sytuacja była by podobna do sytuacji w gazie jednoatomowym: każdy elektron z zasady ekwipartycji energii miałby energię cieplną $\frac{3}{2}kT$. Przyczynek od pojedynczego elektronu do ciepła właściwego powinien wynosić:

$$\frac{C_v^{el}}{N} = \frac{3}{2}kT \qquad (7.48)$$

Elektronowe ciepło właściwe jednego mola elektronów byłoby więc równe $3\,cal/mol$, a tym samym ciepło właściwe prostego jednowartościowego metalu, będące sumą ciepła sieciowego i elektronowego, wynosiłaby $9\,cal/mol$. Z doświadczenia wiadomo, że wartość ta jest zbyt wysoka: mierzone ciepło właściwe nigdy nie jest większe niż $6\,cal/mol \cdot K$. W celu wyjaśnienia tej sprzeczności zajmiemy się bliżej wzbudzeniami cieplnymi elektronów walencyjnych. Przypomnijmy, że elektrony walencyjne zawarte są w paśmie o szerokości kilku eV. W stanie podstawowym wszystkie poziomy poniżej poziomu Fermiego są obsadzone. Wzbudzenie elektronu oznacza więc przeniesienie go na jeden z pustych poziomów powyżej poziomu Fermiego. W temperaturze pokojowej fluktuacje energii są rzędu kilku kT tzn. wynoszą zaledwie $\frac{1}{40}eV$. Wzbudzenie elektronów znajdujących się głęboko poniżej poziomu Fermiego jest niemożliwe. Wzbudzeń termicznych mogą doznawać tylko te elektrony, które znajdują się w cienkiej warstwie przy powierzchni Fermiego. Możemy otrzymać bardzo dokładne wyrażenie opisujące ciepło właściwe elektronów walencyjnych, przyjmując dwa proste założenia: (1) wzbudzeń mogą doznawać tylko te elektrony, których odległość o poziomu Fermiego nie przekracza kT; pozostałe elektrony nie mogą absorbować energii cieplnej; (2) elektrony, które doznają wzbudzeń zachowują się jak gaz doskonały i ich energia cieplna wynosi $\frac{3}{2}kT$. W temperaturze T całkowita energia N elektronów walencyjnych jest więc równa:

$$E(T) = E(0) + \left(\frac{3}{2}kT\right)g(E_f)\cdot kT = E(0) + \frac{3}{2}NkT\frac{3}{2}\frac{kT}{E_F} \qquad (7.49)$$

gdzie $g(E_F)$ jest gęstością stanów na poziomie Fermiego. Czynnik $g(E_f)\cdot kT$ określa więc liczbę elektronów, które mogą zostać wzbudzone, a czynnik $\frac{3}{2}kT$ daje energię cieplną pojedynczego elektronu. Wielkość $E(0)$ określa energię elektronów w ciele stałym w stanie podstawowym i nie zależy od temperatury. Ze wzoru (7.50) otrzymujemy następujące wyrażenie opisujące ciepło właściwe 1-go mola metalu:

$$C_v^{el} = \frac{dE}{dT} = 3g(E_F)k^2T = \frac{3}{2}Nk\left(\frac{3kT}{E_F}\right) \qquad (7.51)$$

Dla prostych metali ze wzoru (7.51) otrzymujemy C_v od około $10^{-4}T$ do $10^{-3}Tcal/mol\cdot K$. Ze wzoru (7.51) wynika ważny wniosek, mianowicie, że elektronowe ciepło właściwe jest liniową funkcją temperatury. Wniosek ten jest sprzeczny z klasyczną teorią gazów. Pierwszy czynnik w ostatnim wyrażeniu po prawej stronie wzoru (7.51) jest taki jak dla klasycznego gazu; drugi czynnik $\frac{3kT}{E_F}$ uwzględnia fakt, że jedynie niewielki ułamek elektronów wnosi wkład do ciepła właściwego. Względne wartości elektronowej i sieciowej części ciepła właściwego zależą od temperatury. W niskich temperaturach przyczynek (niższy niż $5K$) przyczynek elektronowy jest większy od sieciowego, wysokich przyczynek sieciowy zdecydowanie przeważa. Liniowa zależność C_v^{el} od temperatury została potwierdzona doświadczalnie . Pomiary C_v^{el} pozwalają wyznaczyć gęstość stanów na poziomie Fermiego; stanowią więc jedną z bezpośrednich metod badania struktury pasmowej ciał stałych.

Przewodnictwo elektryczne metali

Jeżeli założymy, że sieć krystaliczna metalu jest doskonała, nie zawiera defektów i atomy znajdują się dokładnie w węzłach sieci to przy opisie przewodnictwa elektrycznego w metalu w ramach modelu elektronów swobodnych dojdziemy do wniosku, że na poruszające się elektrony nie działają żadne siły oporu. Przewodność elektryczna metali powinna więc być nieskończenie duża. Z doświadczenia wiadomo, że tak nie jest. Źródła oporu elektrycznego metali należy upatrywać w niedoskonałościach sieci krystalicznej. Na niedoskonałość sieci krystalicznej składają się dwie przyczyny. Doskonała okresowość sieci jest naruszana przez występujące w rzeczywistych kryształach defekty – atomy zanieczyszczeń, dyslokacje, granice ziaren, itp. Oprócz tego atomy w węzłach sieci wykonują drgania cieplne, co również powoduje naruszenie jej okresowości. Opór elektryczny jest spowodowany rozpraszaniem poruszających się wewnątrz kryształu elektronów na defektach sieci i drganiach sieci (fononach) . Z powyższych rozważań wynika, że opór właściwy metalu ρ może być zapisany w postaci sumy dwóch składników

$$\rho = \rho_{drg} + \rho_{def} \qquad (7.52)$$

gdzie ρ_{drg} jest związane z drganiami cieplnymi sieci, a ρ_{def} - opór spowodowany defektami struktury krystalicznej. Składnik uwarunkowany drganiami cieplnymi sieci maleje wraz z obniżaniem temperatury i w temperaturach bliskich $0K$ jest bardzo mały. Drugi ze składników, związany z defektami struktury, nie zależy od temperatury i powoduje tzw. opór resztkowy metalu, który jest odpowiedzialny za wartości oporu mierzonego w niskich temperaturach.

Znajdziemy teraz związek pomiędzy przewodnością elektryczną metali σ i wielkościami opisującymi ruch elektronów w sieci krystalicznej. Niech w jednostce objętości

metalu znajduje się n elektronów swobodnych. Ich średnią prędkość, zwaną prędkością unoszenia, określa wzór:

$$\vec{u} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\vec{u}_i \,. \qquad (7.53)$$

Jeżeli na elektrony nie działa zewnętrzne pole elektryczne, to prędkość unoszenia jest równa zeru, w metalu nie płynie prąd elektryczny. Jeżeli metal umieścić w polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$, to na każdy elektron działa ze strony siła

$$\vec{F}_E = -e\vec{E} \qquad (7.54)$$

Prawo Ohma w opisujące gęstość prądu w układzie wygląda następująco:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \qquad (7.55)$$

Z drugiej strony gęstość prądu jest związana z prędkością unoszenia

$$\vec{j} = -en\vec{u} \qquad (7.56)$$

Porównanie tych dwóch ostatnich związków prowadzi do wniosku, że prędkość unoszenia musi być proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego i stała w stałym polu elektrycznym. Sytuacja taka jest możliwa jeżeli na elektrony przewodnictwa oprócz siły $\vec{F}_E = -e\vec{E}$, działa siła oporu proporcjonalna do prędkości unoszenia.

$$\vec{F}_O = -\gamma\vec{u} \qquad (7.57)$$

gdzie γ - współczynnik proporcjonalności. Równanie ruchu dla średniego elektronu ma więc postać:

$$m\frac{d\vec{u}}{dt} = -e\vec{E} - \gamma\vec{u} \qquad (7.58)$$

Rozwiązując to równie, okazuje się że w stanie ustalonym $t \to \infty$ prędkość unoszenia wynosi:

$\vec{u} = \frac{-e\vec{E}}{\gamma} = \frac{-e\tau}{m_e}\vec{E} = -\mu\vec{E}$ gdzie $\tau = \frac{m_e}{\gamma}$ jest tzw. czasem relaksacji . Podstawiając otrzymane wyrażenie do równania (7.56) dostajemy:

$$\vec{j} = en\mu\vec{E} \qquad (7.59)$$

Porównanie powyższego równania z prawem Ohma (7.55) pozwala znaleźć związek pomiędzy przewodnością elektryczną metali i parametrami opisującymi elektrony przewodnictwa.

$$\sigma = en\mu = \frac{e^2 n\tau}{m_e} \qquad (7.60)$$

W klasycznej teorii przewodnictwa elektrycznego metal gaz elektronowy jest traktowany jako gaz doskonały. Istnienie skończonego oporu elektrycznego jest tłumaczone zderzeniami elektronów spowodowanymi ruchami cieplnymi. Ruchy cieplne zaburzają ruch elektronów w polu elektrycznym. Taki model prowadzi do związku określającego przewodnictwo elektryczne metali w postaci:

$$\sigma_{kl} = \frac{e^2 n\tau'}{2m_e} \qquad (7.61)$$

gdzie τ' - średni czas pomiędzy kolejnymi zderzeniami. Zwróćmy uwagę, że wzór ten różni się od związku wyprowadzonego wcześniej w ramach modelu elektronów swobodnych tylko interpretacja czasu relaksacji i cyfrą 2 w mianowniku. Tak więc formalnie różnica jest niewielka. Jednak w rzeczywistości różnica pomiędzy teorią klasyczną i modelem swobodnych elektronów jest znacznie głębsza. W teorii klasycznej zakłada się, że wszystkie elektrony walencyjne tworzące gaz elektronowy mogą się swobodnie poruszać w obrębie kryształu. W modelu elektronów swobodnych zakłada się natomiast, że w zjawiskach

transportu mogą brać udział tylko elektrony o energiach bliskich energii Fermiego (patrz ciepło właściwe metali), bowiem tylko te elektrony mają w pobliżu wolne poziomy energetyczne i mogą zmieniać swoją energię, uzyskując dodatkową prędkość.

Przewodnictwo cieplne metali, prawo Wiedemanna-Franza

W metalach istnieją dwa mechanizmy przenoszenia ciepła przez sieć krystaliczną i za pośrednictwem elektronów przewodnictwa. Przenoszenie ciepła przez sieć krystaliczną ma miejsce również w dielektrykach. Jest to tzw. przewodnictwo fononowe. Jednak z doświadczenia wiadomo, że metale przewodzą ciepło znacznie lepiej od dielektryków. Wynika z tego, że musi w nich istnieć efektywniejszy mechanizm przenoszenia ciepła. Jest nim transport ciepła przez elektrony przewodnictwa.

Dla prostoty rozpatrzmy zjawisko przewodnictwa cieplnego metali w oparciu o model klasyczny. Potraktujmy elektrony przewodnictwa jak gaz elektronowy. Współczynnik przewodnictwa cieplnego gazu doskonałego określa związek:

$$\chi_{kl} = \frac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda c_v = \frac{1}{3}nm_e\langle v\rangle\lambda c_v \qquad (7.62)$$

gdzie indeks kl oznacza, że posługujemy się modelem klasycznym. Ciepło właściwe w stałej objętości dla gazu jednoatomowego wynosi:

$$c_v = \frac{3R}{2\mu} = \frac{3k}{2m_e} \qquad (7.63)$$

gdzie μ - masa molowa. Średnia droga swobodna elektronów może być wyrażona poprzez średni czas między zderzeniami

$$\lambda = \langle v\rangle\tau' \qquad (7.64)$$

Podstawiając dwa ostatnie związki w (7.62) i korzystając z zasady ekwipartycji energii, która mówi, że $\frac{m\langle v\rangle^2}{2} = \frac{3}{2}kT$ otrzymujemy:

$$\chi_{kl} = \frac{3k^2 n\tau' T}{2m} \qquad (7.65)$$

Za transport ładunku (przewodnictwo elektryczne) i transport ciepła (przewodnictwo cieplne w metalach) są odpowiedzialne elektrony tworzące gaz elektronowy. Można się więc spodziewać, że współczynnik przewodnictwa cieplnego χ i przewodność elektryczna σ będą ze sobą związane. Znajdźmy stosunek tych dwóch wielkości wyprowadzonych w ramach modelu klasycznego.

$$\frac{\chi_{kl}}{\sigma_{kl}} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T \qquad (7.66)$$

Otrzymaliśmy prawo Wiedemanna-Franza zgodnie z którym dla metali stosunek współczynnika przewodnictwa cieplnego do przewodniości elektrycznej jest w danej temperaturze stały i proporcjonalny do temperatury. Prawo to pozostaje w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi dla wielu metali. Poprawne oparte na teorii kwantowej wyprowadzenie prawa Wiedemanna-Franza prowadzi do wzoru:

$$\frac{\chi_{kl}}{\sigma_{kl}} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T\,. \qquad (7.67)$$

Różni się on od wersji klasycznej jedynie wartością współczynnika liczbowego – 3 zostało zastąpione przez $\frac{\pi^2}{3}$. Tak więc błąd popełniany przy obliczeniach ze wzoru klasycznego jest równy ok. 10% . Prawo Wiedemanna-Franza jest również zapisywane w postaci:

$$\frac{\chi}{\sigma} = LT \qquad (7.68)$$

gdzie L - tzw. liczba Lorentza.

Statystyka Bosego-Einsteina

Statystyce Bosego-Einsteina podlegają zdegenerowane układy bozonów, czyli cząstek posiadających spin całkowity (należą do nich np. fotony, fonony, jadra z parzystą liczbą nukleonów, mezon π i inne. Jak wiadomo, cząstki te opisują symetryczne funkcje falowe i nie obowiązuje je zakaz Pauliego.

Aby znaleźć funkcję rozkładu B-E znowu rozpatrzymy zderzenia dwucząstkowe. Jak zwykle , liczba zderzeń z przejściem $(E_1E_2) \to (E_3E_4)$ jest proporcjonalna do liczby cząstek w stanach wyjściowych, a więc do $f(E_1)\ f(E_2)$. Ponieważ bozony nie obowiązuje zakaz Pauliego, więc bozony mogą przechodzić zarówno do stanów pustych jak i zajętych przez inne bozony, przy czym prawdopodobieństwo przejścia jest tym większe im większe jest zapełnienie stanów końcowych. W efekcie liczba zderzeń z przejściem do stanów E_3 i E_4 będzie proporcjonalna do $f(E_1)\ f(E_2)[1+f(E_3)][1+f(E_4)]$. Jedynki w nawiasach kwadratowych uwzględniają fakt, że istnieją również przejścia do stanów nie obsadzonych dla których $f(E_3) = f(E_4) = 0$. Dla małych obsadzeń stanów $f(E) << 1$ (warunek braku degeneracji bozonów) i wyrażenia w nawiasach kwadratowych praktycznie równają się jedności. Prawdopodobieństwo przejścia będzie takie samo jak niezdegenerowanych układach cząstek klasycznych. Statystyka B-E przechodzi wówczas w statystykę M-B.

Liczba zderzeń z przejściami odwrotnymi $(E_3E_4) \to (E_1E_2)$ będzie analogicznie proporcjonalna do $f(E_3)\ f(E_4)[1+f(E_1)][1+f(E_2)]$. W równowadze termodynamicznej obie liczby przejść muszą być równe:

$$f(E_1)\ f(E_2)[1+f(E_3)][1+f(E_4)] = f(E_3)\ f(E_4)[1+f(E_1)][1+f(E_2)] \qquad (7.69)$$

Dzieląc równanie przez $f(E_1)\ f(E_2) f(E_3)\ f(E_4)$ otrzymujemy:

$$\left[\frac{1}{f(E_4)}+1\right]\left[\frac{1}{f(E_3)}+1\right] = \left[\frac{1}{f(E_2)}+1\right]\left[\frac{1}{f(E_1)}+1\right] \qquad (7.70)$$

Porównując równanie z (7.39) z (7.19) widzimy że funkcja: $\frac{1}{f(E)}+1$ spełnia takie równanie jak funkcja $f(E)$, w statystyce M-B. Wykonując analogiczne obliczenia jak w przypadku statystki M-B otrzymujemy:

$$\left[\frac{1}{f(E)}+1\right]^{-1} \frac{d}{dE}\left[\frac{1}{f(E)}+1\right] = \gamma, \qquad (7.71)$$

Wobec tego

$$\frac{1}{f(E)}+1 = Be^{\gamma E} \qquad (7.72)$$

Stałe $B = e^{-\mu/kT}, \gamma = 1/kT$ są takie same jak w przypadku fermionów. Ostateczna postać rozkładu B-E przedstawia się następująco:

$$f_{B-E}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT}-1} \qquad (7.73)$$

Można zauważyć, że funkcje rozkładu $f_{B-E}(E)$ i $f_{M-B}(E)$ nie mają tak prostej interpretacji jak funkcja Fermiego-Diraca $f_{F-D}(E)$, która przestawia prawdopodobieństwo, że stan o energii E jest zajęty. Wiąże się to z faktem że w statystykach M-B i B-E ten sam stan może być zajęty przez wiele cząstek.

Wielkość potencjału chemicznego μ podobnie jak innych statystykach można znaleźć z warunku normalizacji pełnej funkcji rozkładu:

$$\int_0^\infty N(E)dE = N \tag{7.74}$$

Do bozonów zalicza się m. in. fotony. Fotony wyróżniają się z pośród innych bozonów, takich jak jądra o parzystej liczbie nukleonów, specjalnymi cechami. Charakteryzują się zerową masą spoczynkową i stałą prędkością c , mogą powstawać (w wyniku emisji) i znikać (w wyniku absorpcji) nie spełniają warunku zachowania liczby cząstek N w układzie (gazie fotonowym). W warunkach równowagi przy danych wartościach V i T ustala się taka liczba fotonów, która zapewnia minimum energii swobodnej gazu fotonowego:

$$\frac{\partial F(V,T,N)}{\partial N} = 0 \tag{7.75}$$

Ponieważ lewa strona warunku (7.54) z definicji jest potencjałem chemicznym więc dla gazu fotonowego:

$$\mu = 0 \tag{7.76}$$

Wobec tego funkcja rozkładu B-E dla gazu fotonowego przyjmuje postać:

$$f_{B-E}(E) = \frac{1}{e^{E/kT} - 1} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{7.77}$$

Jest to postać funkcji otrzymanej przez Plancka przy obliczaniu średniej energii oscylatora harmonicznego w promieniowaniu ciała doskonale czarnego.