

Теплоёмкость вырожденного электронного газа (продолжение).

На прошлой лекции мы остановились на вычислении теплоёмкости вырожденного газа свободных и невзаимодействующих электронов. Именно, мы вычисляли удельную теплоёмкость газа при постоянном объёме:

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \mathcal{U}(T, V, N)}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \mathcal{U}(T, n)}{\partial T} \right)_{n = \frac{N}{V}}$$

Здесь $\mathcal{U} = \frac{1}{V} E(T, V, N) = \mathcal{U}(T, n)$ — плотность внутренней энергии газа, а $n = \frac{N}{V}$ — плотность числа электронов.

Было показано, что вычисление $\mathcal{U}(T, n)$ сводится к вычислению интеграла

$$\mathcal{U} = \int_0^{+\infty} \epsilon g(\epsilon) \epsilon f(\epsilon) d\epsilon, \text{ где}$$

$$g(\epsilon) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_F}}, & \epsilon \geq 0 \\ 0, & \epsilon < 0 \end{cases} \text{ — так называемая}$$

плотность одноэлектронных состояний;

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\left(e^{\frac{(\epsilon - \mu(T, n))}{kT}} + 1 \right)} \text{ — функция распределения}$$

где $\mu(T, n)$ — химический потенциал газа. Ферми-Дирака

Значение химического потенциала при нулевой температуре ($T=0$) известно:

$$\mu(0, n) = \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Однако, для вычисления теплоёмкости C_V требуется знать также его температурную зависимость $\mu = \mu(T, n)$ при $T > 0$. Как было показано, для вычисления этой зависимости следует использовать выражение для плотности электронов $n = \frac{N}{V}$:

$$n = \int_0^{+\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon), \quad \text{которое и}$$

будет являться неявным уравнением для определения $\mu = \mu(T, n)$.

Таким образом, математически задача сводится к вычислению двух интегралов:

$$\begin{cases} u = \int_0^{+\infty} d\epsilon g(\epsilon) \epsilon f(\epsilon), \\ n = \int_0^{+\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon). \end{cases}$$

В общем случае данные интегралы не могут быть вычислены аналитически. Однако, в характерном для металлов случае сильно вырожденного электронного газа эти интегралы допускают асимптотически точное представление в виде ряда по степеням малого параметра $\frac{kT}{\mu} \sim \frac{kT}{\epsilon_F} \ll 1$.

Так, интеграл $I = \int_0^{+\infty} d\epsilon H(\epsilon) f(\epsilon)$

от некоторой ф-ии $H(\epsilon)$, не имеющей особенностей в точке $\epsilon = \mu$ и растущей при $\epsilon \rightarrow +\infty$ не быстрее некоторой степени ϵ , может быть представлено в виде следующего разложения:

$$I = \int_0^{+\infty} d\epsilon H(\epsilon) f(\epsilon) = \int_0^{+\infty} d\epsilon H(\epsilon) + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n (kT)^{2n} \left. \frac{d^{2n-1} H(\epsilon)}{d\epsilon^{2n-1}} \right|_{\epsilon=\mu},$$

где a_n - безразмерные числовые постоянные, определяемое выражением

$$a_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{(e^x + 1)} \right) = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \cdot \zeta(2n),$$

где $\zeta(n) = \left(1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \dots \right)$ - дзета-функция Римана.

Это разложение носит название разложения Зоммерфельда.

Однако, это не точное разложение, а лишь асимптотическое. Действительно, при вычислении коэффициентов мы сделали приближение, заменив пределы интегрирования по энергии ϵ от 0 до $+\infty$ на симметричные пределы (от $-\infty$ до $+\infty$). Тем самым мы отбросили часть слагаемых, дающих вклад в точное разложение. Оценим ошибку, вносимую этим приближением, на примере интеграла $\int_0^{+\infty} d\epsilon \left(-\frac{d f(\epsilon)}{d\epsilon} \right)$, дающего вклад в нулевой член разложения.

Тогда ошибка, связанная с заменой пределов интегрирования, равна

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left(-\frac{df}{d\epsilon} \right) - \int_0^{+\infty} d\epsilon \left(-\frac{df}{d\epsilon} \right) = \int_{-\infty}^0 d\epsilon \left(-\frac{df}{d\epsilon} \right) =$$

$$= (f(-\infty) - f(0)) = 1 - \frac{1}{(e^{-\frac{\mu}{kT}} + 1)} \approx e^{-\frac{\mu}{kT}}$$

$\frac{\mu}{kT} \gg 1$

$\sim_{T=300^\circ K} e^{-100} = 10^{-43}$, т.е. представляет собой экстремально малую величину.

Очевидно, что аналогичные поправки к следующим членам разложения также экспоненциально малы.

Заметим, что каждый последующий член в разложении Зоммерфельда отличается от предыдущего множителем

$$\frac{C_{2(n+1)}}{C_{2n}} \sim \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \sim_{T=300^\circ K} 10^{-4} \cdot C$$

учетом этого в большинстве конкретных вычислений из всей суммы можно оставить лишь один первый или первые два члена разложения. Соответствующие коэффициенты a_n для первых двух членов равны:

$$a_1 = \frac{\pi^2}{6} \quad \text{и} \quad a_2 = \frac{7}{360} \pi^4$$

Таким образом, мы имеем разложение

$$I = \int_0^{\mu} d\epsilon H(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 H'''(\mu) +$$

$$+ O\left(\frac{(kT)^6}{\mu^5}\right)$$

Применим это разложение к вычислению плотности внутренней энергии \mathcal{U} и концентрации электронов n .

С точностью до квадратичных по (kT) членов получаем

$$\begin{cases} \mathcal{U} = \int_0^{\mu} d\epsilon \epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 (\mu g'(\mu) + g(\mu)) + O((kT)^4), \\ n = \int_0^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) + O((kT)^4). \end{cases}$$

При этом мы должны учесть, что μ само зависит от температуры. Если интересоваться лишь температурными поправками порядка $(kT)^2$, то можно сразу положить

$\mu = \epsilon_F$ в слагаемых, которые уже содержат множителем $(kT)^2$.

Для интегралов же вида $\int_0^{\mu} d\epsilon H(\epsilon)$ с точностью до членов порядка $(kT)^2$ можно записать следующее выражение:

$$\begin{aligned} \int_0^{\mu} d\epsilon H(\epsilon) &= \int_0^{\epsilon_F + (\mu - \epsilon_F)} d\epsilon H(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon H(\epsilon) + \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + (\mu - \epsilon_F)} d\epsilon H(\epsilon) = \\ &= \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon H(\epsilon) + (\mu - \epsilon_F) H(\epsilon_F) + O((kT)^4). \end{aligned}$$

тогда мы имеем для \mathcal{U} и n следующие выражения:

$$\mathcal{U} = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon g(\epsilon) + \left\{ (\mu - \epsilon_F) \epsilon_F g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \epsilon_F g'(\mu) \right\}_{\mu = \epsilon_F}$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\epsilon_F) + O((kT)^4),$$

$$n = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon) + \left\{ (\mu - \epsilon_F) g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) \right\}_{\mu=\epsilon_F} + O((kT)^4).$$

С другой стороны, поскольку плотность числа электронов n задана и при любой температуре T определяется выражением $n = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon)$, то все температурные поправки к n должны обратиться в нуль. Отсюда следует, что выражение в фигурных скобках должно быть тождественно равно нулю. Используя этот факт, найдем химический потенциал μ :

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{g'(\mu)}{g(\epsilon_F)} \Big|_{\mu=\epsilon_F} =$$

$$= \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\frac{2}{3} \frac{n}{2\epsilon_F^2}}{\left(\frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F}\right)} = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right).$$

При этом выражение для плотности внутренней энергии принимает вид

$$u(T, n) = u_0(n) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\epsilon_F),$$

где $u_0(n) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon g(\epsilon) = \frac{3}{5} \epsilon_F \cdot n$ — плотность внутренней энергии при нулевой температуре.

Тогда удельная теплоёмкость вырожденного электронного газа при постоянном объёме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U(T, n)}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(E_F) = \frac{3}{2} n k \left(\frac{\pi^2 k T}{3 E_F} \right)$$

Сравнивая это выражение с классическим результатом для идеального газа

$C_V = \frac{3}{2} n k$, мы видим, что статистика Ферми-Дирака приводит к значительному уменьшению удельной теплоёмкости за счёт множителя

$$\frac{\pi^2}{3} \frac{(kT)}{E_F} \approx 10^{-2} \quad T = 300^\circ \text{K}$$

Таким образом,

$$\frac{C_{V \text{ квант.}}}{C_{V \text{ класс}}} \approx 10^{-2} \text{ при комнатных}$$

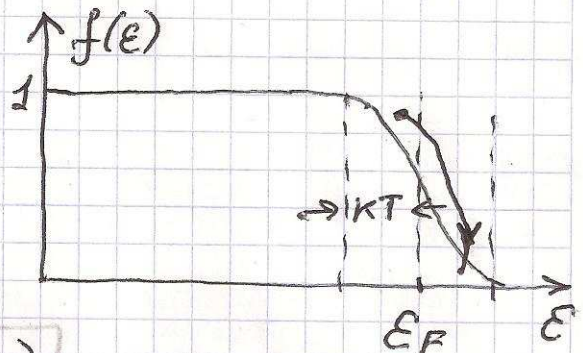
температурах. Этим объясняется

отсутствие наблюдаемого вклада электронов в удельную теплоёмкость металла при комнатной температуре.

Физическая интерпретация малости удельной теплоёмкости вырожденного электронного газа довольно проста.

В вырожденном газе, из-за действия запрета Паули, только электроны с энергией вблизи энергии Ферми могут участвовать в тепловом возбуждении системы. Число таких электронов в единице объёма $\delta N = (kT) \cdot g(E_F)$.

Каждый такой электрон увеличивает энергию системы на величину (kT) .



Тогда $\delta U = U(T) - U(0) =$

$= (kT) \delta N = (kT)^2 g(\epsilon_F)$, откуда

$C_V = \frac{\delta U}{dT} \sim k^2 T g(\epsilon_F)$, что совпадает

по порядку величины с полученным выше результатом.

В классическом же газе все частицы в единице объёма дают вклад в тепловую энергию, причём каждая частица увеличивает энергию на $\frac{3}{2}kT$.

Поэтому $\delta U_{\text{класс}} = \frac{3}{2}kT \cdot n$ и $C_{V, \text{класс}} = \frac{3}{2}nk \gg C_{V, \text{квант}}$

Таким образом, основной вклад в теплоёмкость тв. тел при не слишком низких температурах дают ионы ($C_V = 3n_{\text{ion}}k$ - закон Дюлонга - Пти). При более низких температурах полная теплоёмкость металла может быть представлена в виде

$C_V = C_{V\text{эл}} + C_{V\text{ion}} = \gamma T + AT^3$, где

$C_{V\text{эл}} = \gamma T$ - электронный вклад, $C_{V\text{ion}} = AT^3$

- вклад от колебаний решётки.

Электронный вклад становится значимым лишь при очень низких температурах.

Чтобы разделить эти два вклада, обычно строят кривую зависимости $\frac{C_V}{T}$ от T^2 ,

тогда $\frac{C_V}{T} = \gamma + AT^2$

экстраполируя линейно кривую $\frac{C_V}{T}$ до $T^2 = 0$, находят коэффициент γ .

