

Теплоёмкость воронёного электронного газа (продолжение).

На прошлой лекции мы остановились на вычислении теплоёмкости воронёного газа свободных и неизменяющихся электронов. Итак, имея вычисленную удельную теплоёмкость газа при постоянном обёме:

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

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

Было показано, что вычисление $u(T, n)$ сводится к вычислению интеграла

$$u = \int_0^{+\infty} dE g(E) f(E), \text{ где}$$

$$g(E) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}, & E \geq 0 \\ 0, & E < 0 \end{cases}, \quad \begin{array}{l} \text{так назы-} \\ \text{ваемая} \end{array}$$

молярность однозарядных состояний;

$$f(E) = \frac{1}{\left(e^{\frac{(E - \mu(T, n))}{kT}} + 1 \right)} \quad \begin{array}{l} \text{других} \\ \text{распределений} \end{array}$$

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

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

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

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

$$n = \int_0^{+\infty} dE g(E) f(E),$$

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

Таким образом, математическая задача сводится к вычислению двух интегралов:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = \int_0^{+\infty} dE g(E) E f(E), \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} n = \int_0^{+\infty} dE g(E) f(E). \end{array} \right.$$

В общем случае данные интегралы не могут быть вычислены аналитически. Однако, в характерном для металлов случае слабо вырожденного электронного газа эти интегралы допускают аналитическое представление в виде ряда по степеням малого параметра

$$\frac{KT}{\mu} \approx \frac{KT}{E_F} \ll 1.$$

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

от некоторой ф-ии $H(\epsilon)$, не имеющей
свойственности в точке $\epsilon = \mu$ и распадающейся
при $\epsilon \rightarrow +\infty$ не быстрее некоторой степени
 ϵ , можно было бы представить в виде
следующего разложения:

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

где a_n - безразмерное числовое значение,
определенное 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 получило название
разложения Зоммерфельда.

Однако, это не точное разложение, а
меньше асимптотическое. Действительно,
при вычислении коэффициентов это
сделано приближенно, заменив предыдущий
интегрированием по энергии ϵ от 0 до
 $+\infty$ на симметрическое пределы (от $-\infty$
до $+\infty$). При самом же отбросили
часть сингулярных, дающих вклад в
точное разложение. Оценки ошибку,
высчитанную этим приближением, на
примере интеграла $\int_0^{+\infty} d\epsilon \left(-\frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \right)$, дающую
вклад в чистовой части разложения.

Морда ошибки, связанные с заменой пределов интегрирования, равна

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

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

$\sim e^{-100} = 10^{-43}$, т.е. предполагаем ошибки экспоненциальны и могут всплыть. Очевидно, что аналогичные поправки к следующим членам разложения и так же экспоненциальны и малы.

Заметим, что каждый последующий член в разложении Зоммерфельда зависит от предыдущего членами

$$\frac{C_{2(n+1)}}{C_{2n}} \sim \left(\frac{KT}{\mu} \right)^2 \sim 10^{-4} \text{ при } T=300^\circ K$$

Учитывая этого в большинстве конкретных вычислений из всей суммы можно оставить лишь один первый или первые два члена разложения. Современные вычисления коэффициентов a_n для первых двух членов разложения:

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

Таким образом, имеем разложение

$$I = \int_0^{\mu} dE H(E) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 H'(0) + \frac{7\pi^4}{360} (KT)^4 H'''(0) + O\left(\frac{(KT)^6}{\mu^5}\right)$$

При этом это разложение к ведущему множеству энергии μ и концентрации электролов n .

С точностью до квадратичного по (kT) членов получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \int_0^{\mu} dE E g(E) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 (\mu g'(\mu) + g(\mu)) + O((kT)^4), \\ n &= \int_0^{\mu} dE g(E) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu) + O((kT)^4). \end{aligned}$$

При этом мы должны учесть, что μ само зависит от температуры. Если интересуются лишь температурным поправкам порядка $(kT)^2$, то можно сразу написать $\mu = E_F$ в сказанных, которых уже содержится член порядка $(kT)^2$.

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

$$\begin{aligned} \int_0^{\mu} dE H(E) &= \int_0^{E_F} dE H(E) + \int_0^{\mu} dE H(E) = \\ &= \int_0^{E_F} dE H(E) + (\mu - E_F)H(E_F) + O((kT)^4). \end{aligned}$$

Мы можем видеть что \mathcal{U} и n согласуются с выражениями:

$$\mathcal{U} = \int_0^{E_F} dE E g(E) + \left\{ (\mu - E_F)E_F \cdot g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 E_F \cdot g'(\mu) \right\}_F$$

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

$$n = \int_0^{E_F} dE g(E) + \left\{ (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) \right\} + O((kT)^4).$$

С другой стороны, поскольку плотность числа электронов n задана и при любой температуре T определяется выражением $n = \int_0^{E_F} dE g(E)$, то все температурные поправки к n должны обратиться в нуль. Отсюда следует, что выражение в фурье-вских скобках должно быть тождественно равно нулю. Числознача эти факт, можно счищеческии позиции μ :

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot \frac{g'(\mu)}{g(E_F)} =$$

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

При этом выражение для плотности внутренней энергии принимает вид

$$U(T, n) = U_0(n) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(E_F),$$

где $U_0(n) = \int_0^{E_F} dE g(E) = \frac{3}{5} E_F \cdot n$ — плотность внутренней энергии при нулевой температуре.

Могла удельная теплоёмкость баро-
демного электронного газа при постоянном
объёме равна

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

Сравнивая это выражение с класси-
ческим результатом для идеального
газа $C_V = \frac{3}{2} k n$, мы видим, что
статистика Ферми-Дирака при-
водит к значительной уменьше-
нию удельной теплоёмкости за
счёт членом $\frac{\pi^2}{3} \frac{(kT)^2}{E_F}$ при $T = 300^\circ K$.

Таким образом,

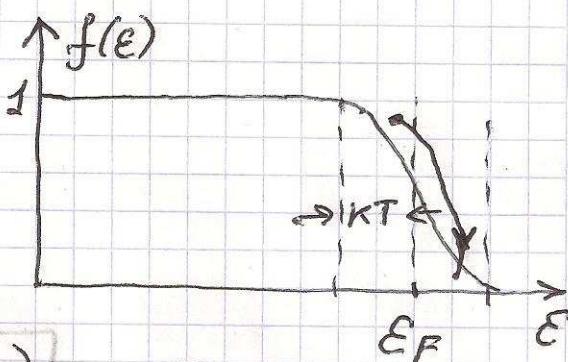
$$\frac{C_V \text{ кван.}}{C_V \text{ клас.}} \approx 10^{-2} \text{ при комнатной темп.}$$

температурах. Этими обозначаются
отсутствие наблюдаемого вклада
электронов в удельную теплоёмкость
металла при комнатной температуре.
Физическая интерпретация малости
удельной теплоёмкости бародеменного
электронного газа довольно проста.

В бародеменном газе, из-за действия
запрета Паули, только электроны
с энергией близки энергии Ферми могут
участвовать в тепловом возбужде-
нии системе. Число таких электро-
нов в единице объёма $\delta N = (kT) \cdot g(E_F)$.

Канегорії також

електропре уважають що зростання співпадає з розширенням (КТ).



$$\text{Монга } \delta U = U(T) - U(0) =$$

$$= (K\Gamma) \delta N = (K\Gamma)^2 g(E_F), \text{ откуда}$$

$$C_V = \frac{du}{dt} \sim K^2 T g(E_F), \text{ чи то сказуємо}$$

но порядку зростання є поєднанням всіх результатів.

В класическому же випадку все зростання в единиці обсяга газом вклад в температурну зернистю, при чому Канегорія зростання уважається зернистою на $\frac{3}{2} K\Gamma$.

$$\text{Поэтому } \delta U_{\text{Класс}} = \frac{3}{2} K\Gamma \cdot n U C_V = \frac{3}{2} n k \gg C_V^{\text{Класс}}$$

Таким образом, основний вклад в температуру відповідає при цьому одиничним низьких температурних ділянках газу ($C_V = 3n_k$ - зекон Дюлонга - Піза). При більших температурних поєднаннях температура зростає з величиною, що не є зростанням в лінійному випадку.

$$C_V = C_{V\text{н}} + C_{V\text{он}} = \gamma T + A T^3, \text{ де}$$

$$C_{V\text{н}} = \gamma T - \text{електронний температурний вклад}, \quad C_{V\text{он}} = A T^3$$

- вклад від конфібації речів'їнки.

Електронний вклад стає домінуючим при дуже високих температурах.

Чтоб обє розделити ці дві

вклади, обираємо пропорцію

$$\text{криву залежності } \frac{C_V}{T} \text{ від } T^2,$$

$$\text{тогда } \frac{C_V}{T} = \gamma + A T^2$$

Експериментальні дані відповідають $\frac{C_V}{T} \approx T^2 = 0$, які відповідають γ .