

Электронный газ.

Измерения теплоемкости металлов при низких температурах дали величины, большие, чем расчет по модели Дебая. Если попробовать добавить теплоемкость электронного газа (для идеального одноатомного газа C_V равна $3/2 k$), то расчет давал завышенные значения. Объяснить может теория Ферми. Электронный газ - вырожденный газ по Ферми. При этом орбитали с высокой энергией не заполняются. Основные допущения: газ подчиняется распределению Ферми-Дирака, по принципу Паули каждое состояние занято одним электроном: число электронов в нижней энергетической зоне меньше половины числа уровней (орбиталей), (для каждого уровня с главным квантовым числом n может быть две орбитали с разной ориентацией спина), изотропная модель, т.е. энергия частицы считается равной $p^2/2m$, где m - масса электрона, она в металле равна истинной массе электрона вблизи нуля. Электроны постепенно заполняют уровни до предела (максимальная энергия электронов при $T = 0$), задаваемого числом электронов: предельная энергия $\epsilon_{\text{Ферми}}$ - химический потенциал (μ) электрона. Ее можно посчитать. В основном состоянии орбиталь с энергией меньше $\epsilon_{\text{Ф}}$ будет заполнена. В сущности идеальный вырожденный газ.

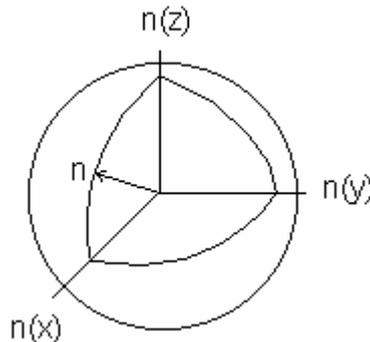
Расчет $\epsilon_{\text{Ф}}$ проводим решая уравнение Шредингера с учетом $N = p^2/2m$. Для поступательного движения энергия: $\epsilon = (1/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$.

$$\epsilon_{\text{Ф}} = \frac{h^2}{8\pi^2 m L^2} n_{\text{Ф}}^2, \quad L - \text{ребро куба системы с } N \text{ электронами.}$$

Общее число электронов N и квантовое число $n_{\text{Ф}}$ последней занятой орбитали до $\epsilon_{\text{Ф}}$ равны соответственно (здесь $\gamma = 2S + 1 = 2$, т.к. $S = 1/2$)

$$N = \gamma \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n_{\text{Ф}}^3 = \frac{\pi}{3} n_{\text{Ф}}^3, \quad n_{\text{Ф}}^2 = \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3} \quad \text{и} \quad \epsilon_{\text{Ф}} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}.$$

Число N находим из того, что число орбиталей равно $1/8 V$ шара с радиусом n (изменение знака волновой функции не дает новую орбиталь, поэтому берем только область $n > 0$) и умножением на 2, т.к. возможны две ориентации спина.



Число орбиталей с квантовыми числами от n до $n + \Delta n$

$$\Delta n \frac{dN}{dn} = \frac{1}{2} \gamma \Delta n \frac{d(\pi n_{\text{Ф}}^3 / 3)}{dn} = \frac{1}{2} \gamma \pi n_{\text{Ф}}^2 \Delta n = \pi n_{\text{Ф}}^2 \Delta n$$

Полная U_0 будет равна (переходя к интегралу)

$$U_0 = 2 \sum_{|n| \leq n_{\text{Ф}}} \epsilon_n = \pi \int_0^{n_{\text{Ф}}} n^2 \epsilon_n dn = \frac{\pi^3}{2m} \left(\frac{h}{2\pi l}\right)^2 \int_0^{n_{\text{Ф}}} n^4 dn = \frac{3}{5} N \epsilon_{\text{Ф}}. \quad \text{При этом допускаем непрерывную}$$

функцию распределения энергии. Давление электронного газа Ферми при $T = 0$ находим из $pV = 2U_0 / 3$ (модель идеального газа, не строго).

$$p_0 = \frac{e \pi^2 j^{2/3}}{5} \frac{h^2}{4\pi^2 m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{5/2} \quad \text{можно вывести из выражений для } U_0, n_{\text{Ф}} \text{ и } \epsilon_{\text{Ф}}.$$

По Ландау $pV = 2E/3$ строго при любых температурах. $P_{\text{эл.газа}}$ до $10^4 - 10^5$ атм.

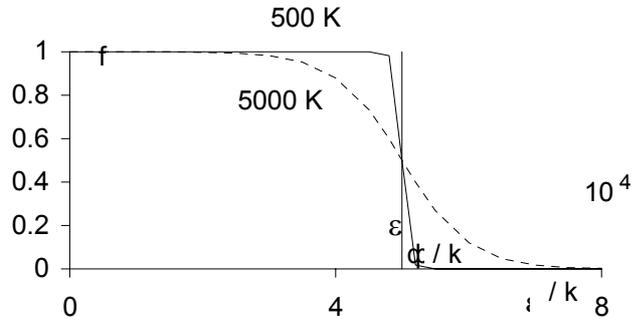
Используем теперь распределение Ферми - Дирака для расчета термодинамических свойств. Введем плотность орбиталей (число орбиталей на единицу энергии). Число орбиталей с энергией в определенном интервале (в правом члене использовано уже выведенное соотношение)

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2} \gamma \pi n^2 \frac{dn}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad \text{и} \quad D(\varepsilon) = \frac{\gamma V}{4\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 M}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad \gamma - \text{Число независимых спиновых ориентаций.}$$

В этом преобразовании использовали значение энергии

$$\varepsilon_{\Phi} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\pi^2}{L^2} n_{\Phi}^2. \quad \text{Отсюда} \quad n = \frac{\sqrt{8\pi^2 m \varepsilon L^2}}{h} \quad \text{и} \quad \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{\sqrt{2\pi^2 m L^2}}{h} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

$$\text{Полное число электронов} \quad N = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu) / kT] + 1}.$$



На графике пунктиром приведена функция Ферми f при $\varepsilon_{\Phi} / k = 50000K$. При этом часть уровней ниже энергии Ферми не занята, а выше - заселена. Понятно, что при температурах химических превращений газ вырожден.

Вероятность электрона быть в состоянии с энергией ε $f = \left(1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}) / kT] \right)^{-1}$. При $T = 0$ предел $f = 1$ при $\varepsilon < \varepsilon_{\Phi}$ и $f = 0$ при $\varepsilon > \varepsilon_{\Phi}$.

Вероятность того, что состояние не занято $f_{\text{вак}} = 1 - f = \left(1 + \exp[(\varepsilon_{\Phi} - \varepsilon) / kT] \right)^{-1}$. Если общее число электронов N_t , то число занятых центров $N_1 = N_t f$ и свободных $N_0 = N_t(1-f)$ и

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{f}{1-f} = \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \exp[(\varepsilon_{\Phi} - \varepsilon) / kT], \quad \gamma_i - \text{вырожденность уровня. Полная энергия системы в основном}$$

состоянии (все нижние уровни заняты)

$$U_0 = \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad \text{Можно принять} \quad N = \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{и} \quad U_0 = \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad \text{Возрастание энергии}$$

системы из N электронов при нагревании от 0 до τ ($\tau = kT$) для распределения Ферми $\Delta U = U(\tau) - U(0) =$

$$\Delta U = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{введем } \varepsilon_{\Phi} \text{ и}$$

$$\left(\int_0^{\varepsilon_{\Phi}} + \int_{\varepsilon_{\Phi}}^{\infty} \right) \varepsilon_{\Phi} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} \varepsilon_{\Phi} D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

$$\Delta U = \int_{\varepsilon_{\Phi}}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}) f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} (\varepsilon_{\Phi} - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad \text{1-й интеграл дает энергию перевода}$$

электрона с орбитали с $\varepsilon_{\text{Ферми}}$ на более высокую орбиталь, $f(\varepsilon)D(\varepsilon)$ - число таких электронов. 2-й интеграл дает энергию для перевода электрона с нижней орбитали на орбиталь с энергией Ферми. $[1 - f(\varepsilon)]$ во втором интеграле дает вероятность удаления электрона с орбитали, имеющей энергию $\varepsilon < \varepsilon_{\Phi}$.

$$\text{Теплоемкость эл. газа} \quad C = \frac{dU}{dT} = \sum_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}) D(\varepsilon) d\varepsilon \frac{df}{dT}, \quad \text{т. к. от } T \text{ зависит только } f.$$

В металлах $kT / \varepsilon_{\Phi} < 0,01$, df / dT мала и можно взять $D(\varepsilon)$ при ε_{Φ} и

Поправочный член при высоких температурах мал - выполняется классическая статистика идеального газа. В газе Ферми (вырождение газа) при низких температурах появится дополнительное давление: отталкивание частиц (квантово-механические обменные эффекты). Для газа Бозе-Эйнштейна уравнение имеет аналогичный вид, но перед вторым членом знак минус. Т.е. в газе ФД давление больше, а в газе БЭ меньше, чем для классической модели. Сравнить с зависимостью функции распределения от температуры.