

## Temat 15. Rozwinięcie Sommerfelda. Elektronowe ciepło właściwe.

Elektrony podlegają rozkładowi Fermiego-Diraca, według którego prawdopodobieństwo, że stan o energii  $\mathcal{E}$  jest zajęty przez elektron wynosi

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (15.1)$$

gdzie wielkość  $\mu$  jest znana pod nazwą *potencjału chemicznego*. W stanie podstawowym dla  $T = 0$  (rozważonym w temacie 14) obsadzone są te i tylko te poziomy, których energie spełniają nierówność  $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F$ . Funkcja rozkładu (15.1) musi więc spełniać warunek

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1, & \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F, \\ 0, & \mathcal{E} > \mathcal{E}_F. \end{cases} \quad (15.2)$$

Dla zgodności rozkładu (15.1) z granicą (15.2) konieczne jest więc, by

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \mathcal{E}_F, \quad (15.3)$$

natomiast dla  $T > 0$ K potencjał chemiczny  $\mu$  różni się od swej wartości  $\mathcal{E}_F$  w temp. 0K.

W przypadku  $T > 0$  wkład elektronów do energii wewnętrznej  $U$  w przybliżeniu niezależnych elektronów jest sumą energii  $\mathcal{E}(k)$  poziomów jednoelektronowych pomnożoną przez średnią liczbę elektronów na danym poziomie  $f(\mathcal{E})$

$$U = 2 \sum_k \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})), \quad (15.4)$$

gdzie mnożnik 2 wynika z istnienia dwóch elektronów o różnym spinie odpowiadających jednemu stanowi wektora  $\mathbf{k}$ , zaś związek energii  $\mathcal{E}$  z wektorem falowym  $\mathbf{k}$  jest opisany wprowadzonym wcześniej wzorem (14.11)

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (15.5)$$

Podobnie jak wcześniej dla stanu podstawowego (Temat 14) dokonany we wzorze (15.4) przejścia granicznego dla  $N \rightarrow \infty$

$$U = 2 \int \frac{V}{8\pi^3} \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega, \quad (15.6)$$

gdzie  $V/8\pi^3 = D$  jest wyznaczoną wcześniej (rys. 14.2 i wzór (14.15) i) *gęstością dozwolonych poziomów w przestrzeni  $\mathbf{k}$* , zaś  $d\Omega$  jest elementem objętości w przestrzeni  $\mathbf{k}$ . Stąd gęstość energii  $u = U/V$

$$u = \int \frac{1}{4\pi^3} \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega. \quad (15.7)$$

Podobnie jak energię elektronów (15.4), możemy zapisać całkowitą liczbę elektronów  $N$

$$N = 2 \sum_k f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (15.8)$$

skąd po przejściu granicznym dla  $N \rightarrow \infty$  otrzymamy gęstość elektronową  $n = N/V$

$$n = \int \frac{1}{4\pi^3} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega. \quad (15.9)$$

Całki we wzorach (15.7) i (15.9) mają ogólną postać

$$\int \frac{1}{4\pi^3} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega, \quad (15.10)$$

gdzie  $F(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$  jest funkcją odpowiednią dla wyznaczanej wielkości  $u$  albo  $n$ . Wykorzystując fakt, że funkcja podcałkowa jest zależna od wektora  $\mathbf{k}$  tylko poprzez energię  $\mathcal{E}$  związaną z modułem wektora  $\mathbf{k}$ , możemy przedstawić element objętości w postaci sfery

$$d\Omega = 4\pi k^2 dk. \quad (15.11)$$

Następnie przejdziemy od zmiennej  $k$  do zmiennej  $\mathcal{E}$  wykorzystując związek (15.5)

$$\int \frac{1}{4\pi^3} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\Omega = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (15.12)$$

gdzie

$$g(\mathcal{E}) = \begin{cases} \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}}, & \mathcal{E} \geq 0, \\ 0, & \mathcal{E} < 0. \end{cases} \quad (15.13)$$

Wykorzystując wprowadzoną powyżej funkcję  $g(\mathcal{E})$  całki ze wzorów (15.7) i (15.9) możemy teraz zapisać w postaci

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (15.14)$$

oraz

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (15.15)$$

Obie powyższe całki mają postać

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (15.16)$$

a ich wyznaczenie jest dość złożone. Wprowadźmy funkcję  $K(\mathcal{E})$  zdefiniowaną wzorem

$$K(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\mathcal{E}} H(\mathcal{E}') d\mathcal{E}', \quad (15.17)$$

skąd wynika, że

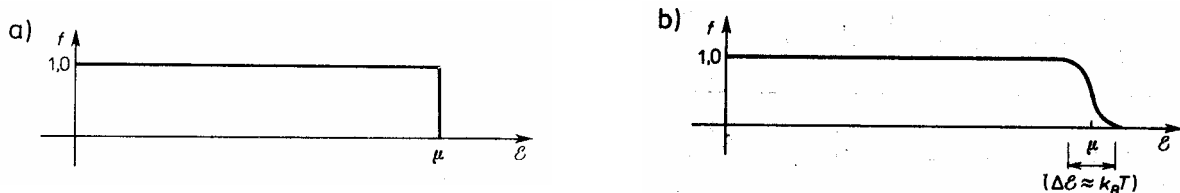
$$H(\mathcal{E}) = \frac{dK(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}}. \quad (15.18)$$

Do obliczenia całki (15.16) zastosujemy całkowanie przez części

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = [K(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} K(\mathcal{E}) \frac{\partial f(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E}. \quad (15.19)$$

Wyraz  $K(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})$  znika dla  $\mathcal{E} \rightarrow -\infty$ , bo  $K(\mathcal{E}) \rightarrow 0$  przy  $f(\mathcal{E}) = 1$ , a także znika dla  $\mathcal{E} \rightarrow +\infty$ , bo funkcja  $f(\mathcal{E})$  dąży do zera szybciej niż  $K(\mathcal{E})$  do  $\infty$ .

Zauważmy, że temperatura  $T$  w praktyce jest zwykle znacznie mniejsza od temperatury Fermiego  $T_F$  (14.27) przyjmującej wartości rzędu  $10^4$  K. Funkcja Fermiego  $f(\mathcal{E})$  dana wzorem (15.1) dla temperatury pokojowej odchyła się znacząco od prostokątnego rozkładu dla  $T=0$  tylko w niewielkim otoczeniu wokół  $\mathcal{E} = \mu$  o szerokości kilku  $k_B T$  (rys. 15.1). Wartość całki (15.19) jest więc zdeterminowana zachowaniem się funkcji  $K(\mathcal{E})$  w tym wąskim otoczeniu, gdyż tylko tam pochodna  $\partial f / \partial \mathcal{E}$  różni się istotnie od zera.



**Rys. 15.1.** Funkcja Fermiego dana wzorem (15.1) dla pewnej ustalonej wartości  $\mu$  oraz temperatur (a)  $T = 0$ , (b)  $T = 0,01 \mu/k_B$ .

Rozwińmy zależność  $K(\mathcal{E})$  w szereg potęgowy wokół punktu  $\mathcal{E} = \mu$  ograniczając się do trzech pierwszych wyrazów i wyrażmy pochodne funkcji  $K$  poprzez  $H$  zgodnie ze wzorem (15.18)

$$\begin{aligned}
 K(\mathcal{E}) &= K(\mu) + (\mathcal{E} - \mu) \left. \frac{dK(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} + \frac{1}{2} (\mathcal{E} - \mu)^2 \left. \frac{d^2 K(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}^2} \right|_{\mathcal{E}=\mu} + \dots \approx \\
 &\approx K(\mu) + (\mathcal{E} - \mu) H(\mu) + \frac{1}{2} (\mathcal{E} - \mu)^2 \left. \frac{dH(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu}. \quad (15.20)
 \end{aligned}$$

Po podstawieniu szeregu (15.20) do wzoru (15.19) otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = -K(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} - H(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{E} - \mu) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{E} - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E}, \quad (15.21)$$

gdzie  $\partial f / \partial \mathcal{E}$  jest funkcją parzystą argumentu  $(\mathcal{E} - \mu)$  i całka z funkcji nieparzystej  $(\mathcal{E} - \mu)(\partial f / \partial \mathcal{E})$  względem  $(\mathcal{E} - \mu)$  musi się zerować. Po zastosowaniu nowej zmiennej  $x = (\mathcal{E} - \mu) / k_B T$  otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = -K(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial x} dx - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} (k_B T)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx, \quad (15.22)$$

gdzie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -1, \quad (15.23)$$

zaś ostatnia całka jest funkcją Riemanna znaną z tablic funkcji specjalnych

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}. \quad (15.24)$$

Po podstawieniu wzorów (15.17), (15.23) i (15.24) szereg (15.22) upraszcza się do postaci

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu}} \quad (15.25)$$

nazywanej *rozwinięciem Sommerfelda*. Możliwe jest wyznaczenie także wyrazów wyższego rzędu, jednakże dla temperatur pokojowych kolejne wyrazy różnią się o czynnik rzędu  $(k_B T / m) \sim 10^{-4}$  i zwykle nie są istotne w obliczeniach.

Zastosujmy rozwinięcie (15.25) do gęstości energii (15.14) i gęstości elektronowej (15.15) przesuając przy tym dolną granicę całkowania do 0 w związku z zerowaniem się  $g(\mathcal{E})$  dla  $\mathcal{E} < 0$

$$u = \int_0^{\mu} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \mu \left. \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu} + g(\mu) \right], \quad (15.26)$$

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mu}. \quad (15.27)$$

Dalej pokażemy, że wartość potencjału chemicznego  $\mu$  ze wzrostem temperatury bardzo nieznacznie odbiega od swej wartości  $\mathcal{E}_F$  dla  $T=0$ . Stąd całki takie jak we wzorach (15.26) i (15.27) możemy rozwinąć jako

$$\int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \approx \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F) H(\mathcal{E}_F) \quad (15.28)$$

otrzymując

$$u = \int_0^{\mathcal{E}_F} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F) \mathcal{E}_F g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \mu \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu} + g(\mu) \right], \quad (15.29)$$

$$n = \int_0^{\mathcal{E}_F} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F) g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu}. \quad (15.30)$$

W metalach gęstość elektronowa  $n$  jest stała, więc wartość  $n$  we wzorze (15.30) musi być równa całce oznaczającej gęstość dla  $T=0$

$$0 = (\mu - \mathcal{E}_F) g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu}, \quad (15.31)$$

skąd otrzymujemy

$$\mu = \mathcal{E}_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{g(\mathcal{E}_F)} \frac{\partial g(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \Big|_{\mathcal{E}=\mu}, \quad (15.32)$$

a po rozwinięciu  $g(\mathcal{E})$  i  $g(\mathcal{E}_F)$  według wzoru (15.13)

$$\mu = \mathcal{E}_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \right]. \quad (15.33)$$

Dla temperatur pokojowych wyraz zależny od temperatury jest rzędu  $10^{-4}$ .

Związek (15.31) wykorzystamy także do uproszczenia wzoru (15.29) podstawiając przy tym  $\mu = \mathcal{E}_F$  do wyrazów o najmniejszych wartościach

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\mathcal{E}_F), \quad (15.34)$$

gdzie  $u_0$  jest gęstością w stanie podstawowym przy  $T=0$ . Stąd ciepło właściwe gazu elektronowego w metalu

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mathcal{E}_F). \quad (15.35)$$

W szczególnym przypadku elektronów swobodnych gęstość elektronowa  $n = N/V$  jest opisana wprowadzonym wcześniej wzorem (14.17), zaś energia Fermiego  $\mathcal{E}_F$  wzorem (14.19). Wykorzystując te wzory oraz rozwinięcie funkcji  $g(\mathcal{E}_F)$  według wzoru (15.13) można pokazać, że

$$g(\mathcal{E}_F) = \frac{3n}{2\mathcal{E}_F}. \quad (15.36)$$

Podstawiając wzór (15.36) do (15.35) otrzymamy

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B. \quad (15.37)$$

Przewidywana liniowa zależność elektronowego ciepła właściwego metali od temperatury jest jedną z ważniejszych konsekwencji statystyki Fermiego-Diraca (15.1). Dla temperatury pokojowej rezultat ten jest mniejszy około 100 razy od stałej wartości  $c_v = 3nk_B/2$  wynikającej z zastosowania rozkładu Maxwella-Boltzmannna do elektronów w klasycznej teorii metali Drudego.

W metalach, oprócz elektronów, także drgania jonów wnoszą swój wkład do całkowitego ciepła właściwego i wkład ten jest dominujący w wysokich temperaturach. W niskich temperaturach jonowe ciepło właściwe jest opisane prawem Debye'a  $T^3$  (12.22) i wraz ze spadkiem temperatury spada poniżej ciepła elektronowego, które maleje jedynie liniowo. Całkowite ciepło właściwe metalu w niskich temperaturach ma zatem postać

$$\boxed{c_v = \gamma T + AT^3} . \quad (15.38)$$

Człon liniowy i sześcienny stają się porównywalne dla temperatur rzędu kilku kelwinów. Stałe  $\gamma$  i  $A$  można dopasować do danych doświadczalnych jako współczynniki prostej wykreślonej we współrzędnych  $c_v/T$  oraz  $T^2$

$$\frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2 . \quad (15.39)$$