19. Gaz elektronów swobodnych.

$$E_K = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\omega(k) = 2\left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 = 2\frac{V}{8\pi^2}$$

$$g(E) = \frac{mV}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{2mE}$$

k_F - maksymalny promień wektora falowego (promień Fermiego w temp. 0 K)
N- całkowita liczba elektronów =objętość kuli Fermiegio x gęstość stanów

$$N = \frac{4}{3}\pi k_F^{\ 3} \cdot 2\frac{v}{8\pi^3}$$

$$\frac{k_F^{\ 3}}{3\pi^2} = \frac{N}{V} = n$$ -koncentracja (gęstość) nośników

$k_F^{\ 3} = 3\pi^2 n$ **-promień kuli Fermiego**

$p_F = \hbar \cdot k_F$ **-pęd Fermiego**

$V_F = \frac{p_F}{m}$ **-prędkość Fermiego**

$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^{\ 2}}{2m}$ **-energia Fermiego**

Rzędy wielkości

kula o promieniu r_s jest równa objętości przypadającej na 1 elektron

$$\frac{4}{3}\pi r_s^{\ 3} = \frac{v}{N} = \frac{1}{n}$$

$$r_s^{\ 3} = \frac{3}{4\pi n}$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0{,}529$ Å - promień atomu Bohra

Koncentrację odczytujemy z tablic: dla metalu: $\frac{N_s}{Q_o} \sim 2 \div 6$ (elektron ma kilka promieni atomu Bohra dla swobodnego ruchu)

$$k_F = \frac{3{,}63 \cdot 10^{10}}{\frac{r_s}{a_o}} m^{-1} \qquad V_F = \frac{4{,}20}{\frac{r_s}{a_o}} \cdot 10^6 \frac{m}{s} \sim 1\%\text{c}$$

Wnioski:

1. Mimo, że T=0K (klasycznie powinny przestać się poruszać) okazuje się, że elektrony muszą się poruszać, ponieważ stany podstawowe są zajęte i muszą być pakowane do wyższych stanów energetycznych, tworząc kulę Fermiego.

2. Największa prędkość elektronów jest rzędu 1%c, czyli możemy zaniedbać poprawki relatywistyczne.

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F{}^2}{2m} = \underbrace{\left(\frac{e^2}{2a_o}\right)}_{\substack{\text{energia atomu} \\ \text{wodoru } 1Ry = 13{,}6eV}} \cdot (k_F \cdot a_o)^2$$

$E_F = \frac{5{,}0\,\text{eV}}{(r_s / a_o)^2}$ $(1\text{eV} \sim 11400\text{K})$ Na poziomie Fermiego elektrony mają taką energię, jaką miałaby gaz idealny o *T* ~ 11400 K

$E_F >> E_{ter}$ (energia termiczna w temperaturze pokojowej)

Jeżeli dodamy temperaturę, to rozmyje nam krawędź kuli Fermiego, ale bardzo niewiele. Nadal w pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że wszystkie stany poniżej są obsadzone, a powyżej są puste.

Energia całkowita *(dla T*=0K*)*

całka po kuli Fermiego

$$E = \int_K E_K \cdot \varpi(k) \mathrm{d}^3 k = \int_O^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot \frac{V}{4\pi^3} 4\pi k^2 \mathrm{d}k = \frac{V\hbar^2}{2m\pi^2} \int_o^{k_F} k^4 \mathrm{d}k = \frac{V\hbar^2}{10m\pi^2} k_F{}^5$$

Średnia energia na jedną cząsteczkę

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{\pi^2}\frac{V}{N}\cdot\frac{\hbar^2 k_F{}^2}{10m} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2 k_F{}^2}{2m} = \frac{3}{5}E_F$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5}E_F$$

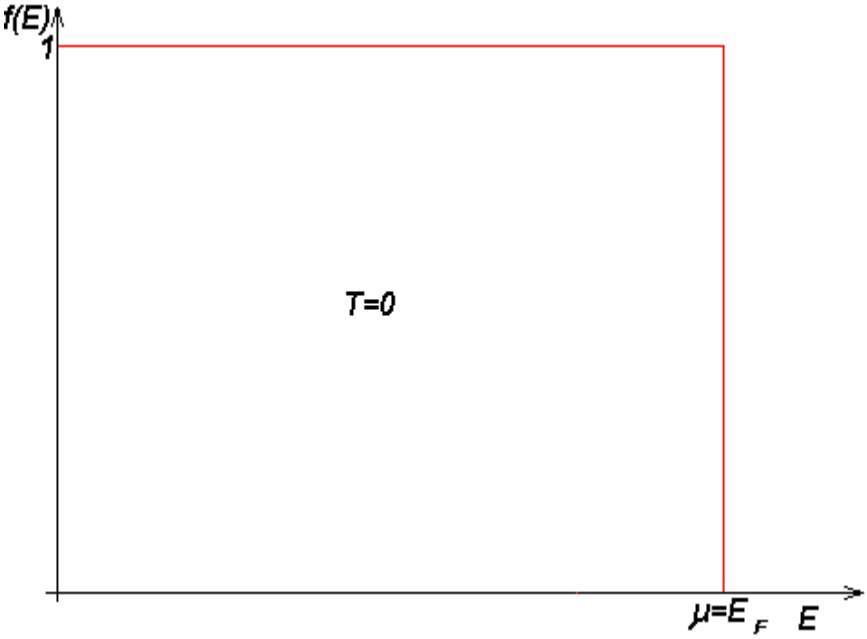
$$T_F = \frac{E_F}{k_\beta} = \frac{58{,}2}{(rs/a_o)}10^4\,\mathrm{K}$$

Zarówno E_F jak i T_F są duże w porównaniu z energią termiczną (w *T*=0 K).

Liczymy przybliżenie gazu doskonałego, więc nie liczymy energii potencjalnej. Ale ponieważ gaz elektronów rozpatrujemy w sieci krystalicznej, więc w pierwszym przybliżeniu można zaniedbać oddziaływanie między elektronami.

Własności termodynamiczne gazu elektronów swobodnych.

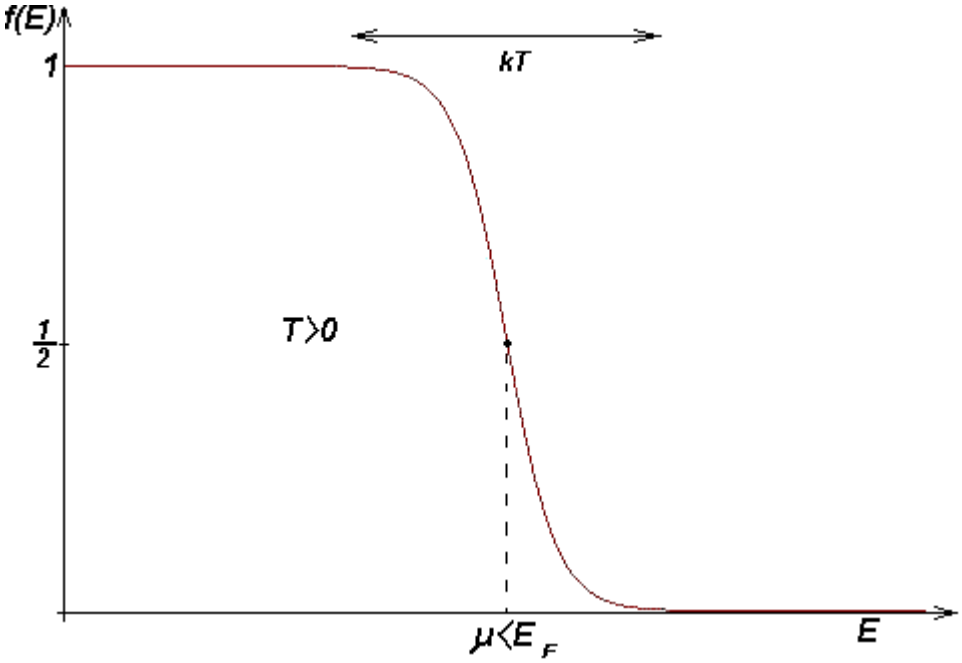
Statystyka Fermiego: $f(E) = -\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1} = n^F(E)$ średnie obsadzenie danego poziomu energetycznego



r

rozkład Fermiego w T=0 K

$\mu(T = 0\,\mathrm{K}) = E_F$



T>0 K $\mu(T) \approx E_F$

$N = \int_o^\infty g(E) \cdot n^F(E)\mathrm{d}E$ - to równanie pozwala wyznaczyć potencjał chemiczny

Funkcja $f(E) = \dfrac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$ zwana jest **rozkładem Fermiego**

Jest to funkcja rozkładu dla cząstek, z których tylko jedna może zajmować każdy stan kwantowy. Dla elektronów i wszystkich pozostałych cząstek mających spin połówkowy, czyli dla fermionów, taka funkcja rozkładu zapewnia spełnienie zakazu Pauliego. Rozkład Fermiego jest słuszny dla wszystkich układów atomów lub cząstek umieszczanych na z góry ustalonych pozycjach, wszędzie tam, gdzie tylko jeden atom lub cząstka może zajmować taką pozycję. sytuacje takie można napotkać przy rozważaniu termodynamiki defektów, rozpuszczania gazów w ciałach stałych.

W wyższych temperaturach ostra krawędź funkcji Fermiego zostaje zaokrąglona- stany poniżej energii E_F mają skończone prawdopodobieństwo bycia pustymi, a te o energiach wyższych od E_F mogą być zapełnione. Szerokość obszaru, na którym odchylenie funkcji Fermiego od funkcji schodkowej jest znaczące, jest rzędu $2kT$. Widać, że w miarę podnoszenia temperatury tylko niewielka liczba elektronów może pobrać energię. Fakt ten ma istotne konsekwencje, np. dla ciepła właściwego gazu elektronowego.

Ciepło właściwe elektronów w metalach

Dla typowej koncentracji elektronów przewodnictwa należałoby oczekiwać, poza ciepłem właściwym sieci krystalicznej, wkładu od elektronów do ciepła właściwego $c = \frac{3}{2}nk$, zgodnie z prawem ekwipartycji energii - przynajmniej w podwyższonych temperaturach. Doświadczenia wykonywane na metalach nie wykazały jednak odchyleń od prawa Dulonga- Petita. Powód jest prosty: elektrony, w odróżnieniu od gazu klasycznego, mogą pobierać energię tylko wtedy, gdy mają możliwość przeniesienia się na nie obsadzony stan o energii niewiele się różniącej od energii stanu wyjściowego. Liczba elektronów, które mają taką możliwość, wyrażona jako ułamek całkowitej koncentracji *n*, jest zaledwie rzędu 1%, jak to pokazuje następujący przykład:

„Rozmyty” obszar funkcji Fermiego ma szerokość rzędu 4*kT*, czyli zakaz Pauliego zezwala tylko części $4kT/E_F$ wszystkich „swobodnych” elektronów (o koncentracji *n*) na absorbowanie energii termicznej. Energia przypadająca na jeden elektron jest rzędu *kT*, tak więc energia całkowita wszystkich termicznie wzbudzonych elektronów jest rzędu

$$U \sim \frac{4(kT)^2 n}{E_F}$$

Oznaczając przez $T_F = E_F/k$ temperaturę Fermiego, otrzymujemy następujące oszacowanie rzędu wielkości ciepła właściwego elektronów:

$$c_{el} = \frac{\partial u}{\partial T} \sim \frac{8knT}{T_F}$$

Temperatury Fermiego są rzędu 10^5 K i to, ze względu na czynniki $\frac{T}{T_E}$ we wzorze, tłumaczy znikomy wkład elektronów przewodnictwa do ciepła właściwego.

Przeprowadzimy dokładnie obliczenia:

E_{el} -energia elekt. $\qquad C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T}$ - ciepło właściwe elektronów

$$E_{el} = \int_o^\infty E \cdot g(E) \cdot f(E) \mathrm{d}E$$

$$\Delta E_{el} = \int (E - E_F) f(E,T) g(E) \mathrm{d}E$$

$$c_{el} = \int (E - E_F) \frac{\partial f(E,T)}{\partial T} g(E) \mathrm{d}E$$

Pochodna funkcji Fermiego po temperaturze jest niezerowa tylko w pobliżu energii Fermiego. Ponieważ gęstość stanów $g(E) \sim \sqrt{E}$, czyli jest ciągłą funkcją energii, w obliczenia istotna jest tylko gęstość stanów na powierzchni Fermiego.

$$c_{el} \approx g(E_F) \int_o^\infty (E - E_p) \frac{\partial f}{\partial T} \mathrm{d}E$$

$\mu \approx E_F$, $\qquad \frac{\partial f}{\partial T} \underset{\mu \approx E_F}{=} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{E - E_F}{kT^2} \frac{e^{\beta(E-E_F)}}{\left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^2}$

zróbmy podstawienie; $\quad x = \frac{E - E_F}{kT} \Rightarrow dx = \frac{dE}{kT}$

$$c_{el} \approx g(E_F) \cdot k^2 T \int_{\frac{-E_F}{kT}}^\infty x^2 \frac{e^x \mathrm{d}x}{(e^x + 1)^2} \approx g(E_F) k^2 T \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \mathrm{d}x}_{\frac{\pi^2}{3}}$$

$$c_{el} \approx \frac{1}{3}\pi^2 g(E_F) k^2 T$$

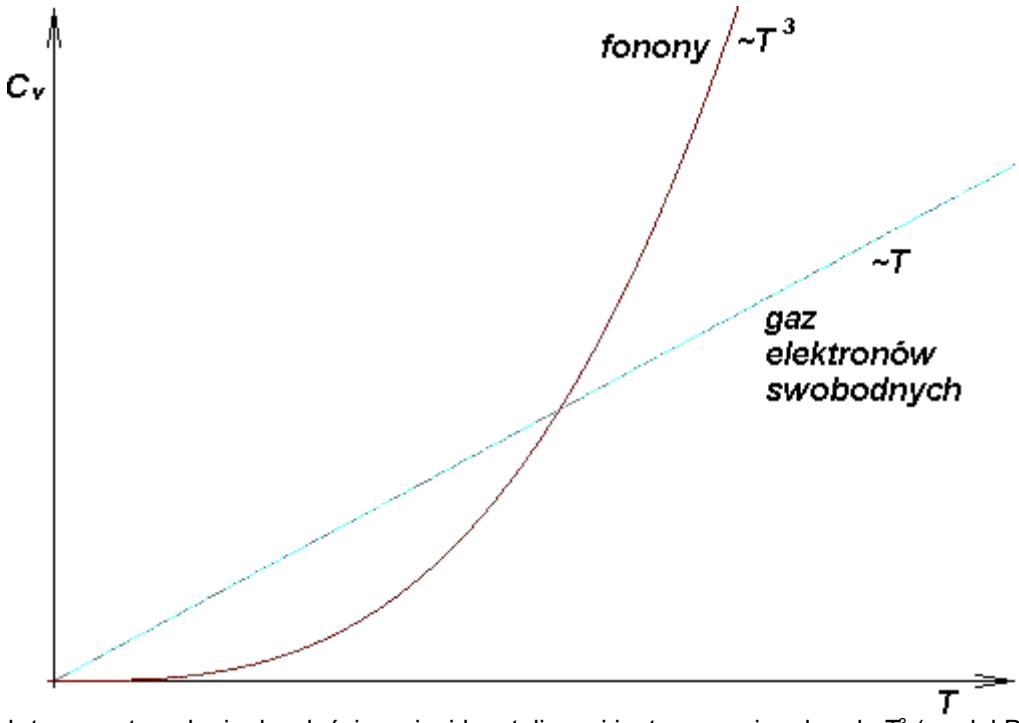
$$g(E_F) = \frac{mV}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{2mE_F} = \frac{mV}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}} = \frac{mV}{\pi^2\hbar^3}\hbar k_F = \frac{V^3}{\pi^2}\frac{3\pi^2}{2}\frac{\overbrace{\frac{k_F^3}{3\pi^2}}^{N/V}}{\underbrace{\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{E_F}} = \frac{3}{2}\frac{N}{E_F} = \frac{3}{2}\frac{N}{kT_F}$$

$$c_{el} = \frac{1}{3}\pi^2 \cdot \frac{3}{2}\frac{N}{kT_F} \cdot k^2 T = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F} \sim Nk\left(\frac{T}{T_F}\right)$$

Jedyną różnicą pomiędzy ścisłym rachunkiem i poprzednim szacowaniem jest pojawienie się czynnika $\pi^2/2$ zamiast liczby 8.

Ostatecznie :

$$c_{el} \sim \frac{T}{T_F}$$



W niskich temperaturach ciepło właściwe sieci krystalicznej jest proporcjonalne do T^3 (model Debye'a), a zatem całkowite ciepło właściwe wyraża się wzorem :

$$c = \gamma T + \beta T^3$$

Przyczynek do ciepła właściwego pochodzący od gazu elektronów swobodnych jest istotny tylko w niskich temperaturach, kiedy składnik liniowy przewyższa składnik sześcienny. Dla niektórych substancji efektywna masa jest bardzo duża (mają duże γ). Są to tzw. ciężkie fermiony.