

Σε ένα αέριο ελευθέρων και ανεξάρτητων ηλεκτρονίων τα ενεργειακά επίπεδα ορίζονται με το κυματάνυσμα  $\vec{k}$  και τον κβαντικό αριθμό του spin  $s$ , με ενέργεια που είναι ανεξάρτητη του  $s$  (απουσία μαγνητικού πεδίου) και δίνονται από την εξ.(2.7), δηλ.

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.50)$$

Αρχικά θα επιβεβαιώσουμε ότι η συνάρτηση κατανομής (2.49) είναι σύμφωνη με τις ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης ( $T=0$ ) που προσδιορίσαμε πιο πάνω. Στη θεμελιώδη κατάσταση είναι συμπληρωμένα τα επίπεδα με  $E(\vec{k}) \leq E_F$ , οπότε η κατανομή της θεμελιώδους κατάστασης πρέπει να είναι της μορφής

$$\begin{aligned} f_{ks} &= 1, & E(\vec{k}) < \mu \\ &= 0, & E(\vec{k}) > \mu \end{aligned} \quad (2.51)$$

Από την άλλη μεριά, καθώς το  $T \rightarrow 0$  η οριακή μορφή της κατανομής Fermi-Dirac θα είναι

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} f_{ks} &= 1, & E(\vec{k}) < \mu \\ &= 0, & E(\vec{k}) > \mu \end{aligned} \quad (2.52)$$

Για να βρίσκονται σε συμφωνία οι εξς. (2.51) και (2.52) θα πρέπει να ισχύει η σχέση

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F \quad (2.53)$$

Σύντομα, θα δούμε, ότι για τα μέταλλα το χημικό δυναμικό παραμένει περίπου ίσο με την ενέργεια Fermi μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Σαν αποτέλεσμα αυτού, συχνά, δεν γίνεται διάκριση μεταξύ των δύο ποσοτήτων όταν ασχολούμαστε με τη μελέτη των μετάλλων. Πολλές φορές, όμως, αυτό μπορεί να είναι μια επικίνδυνη παράληψη. Σε ακριβείς υπολογισμούς είναι σημαντικό να γνωρίζουμε που το χημικό δυναμικό,  $\mu$ , διαφέρει ουσιαστικά από την τιμή του σε μηδενική θερμοκρασία,  $E_F$ .

Η πιο σημαντική και απλή εφαρμογή της στατιστικής Fermi-Dirac είναι ο υπολογισμός της συνεισφοράς των ηλεκτρονίων στην ειδική θερμότητα ενός μετάλλου υπό σταθερό όγκο

$$c_v = \frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V, \quad u = \frac{U}{V} \quad (2.54)$$

Στην προσέγγιση του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου η εσωτερική ενέργεια  $U$  είναι ίση με το άθροισμα της ενέργειας των επιπέδων  $E(\vec{k})$  πολλαπλασιασμένη με το μέσο αριθμό ηλεκτρονίων σε κάθε επίπεδο<sup>22</sup>:

$$U = 2 \sum E(\vec{k}) f[E(\vec{k})] \quad (2.55)$$

Έχουμε θέσει το όρισμα της συνάρτησης Fermi ίσο με  $E(\vec{k})$  για να δώσουμε έμφαση στο ότι η  $f_{\vec{k}}$  εξαρτάται από το  $\vec{k}$  μόνο διαμέσου της ενέργειας,  $E$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.56)$$

Αν διαιρέσουμε τα δύο μέλη της εξ. (2.55) με τον όγκο  $V$ , τότε η εξ. (2.29) μας επιτρέπει να γράψουμε την πυκνότητα ενέργειας  $u = U/V$  στη μορφή

$$u = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} E(\vec{k}) f[E(\vec{k})] \quad (2.57)$$

Αν, επίσης, διαιρέσουμε και τα δύο μέλη της εξ. (2.49) με τον όγκο  $V$ , μπορούμε να συμπληρώσουμε την εξ. (2.57) με μια εξίσωση για την πυκνότητα ηλεκτρονίων  $n = N/V$ , και να απαλείψουμε μεταξύ τους το χημικό δυναμικό:

$$n = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} f[E(\vec{k})] \quad (2.58)$$

Για να υπολογίσουμε ολοκληρώματα της μορφής

$$\int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} F[E(\vec{k})], \quad (2.59)$$

όπως είναι τα (2.57) και (2.58) εκμεταλλευόμαστε συχνά το γεγονός ότι η υπό-ολοκλήρωση ποσότητα εξαρτάται από το  $\vec{k}$  μόνο διαμέσου της ενέργειας  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Έτσι, υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα σε σφαιρικές συντεταγμένες με αλλαγή μεταβλητών από  $\vec{k}$  σε  $E$

$$\int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} F[E(\vec{k})] = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F[E(\vec{k})] = \int_{-\infty}^\infty dE g(E) F(E), \quad (2.60)$$

όπου

$$g(E) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad E > 0$$

<sup>22</sup> Ως συνήθως, ο παράγοντας 2 αντανakλά το γεγονός ότι κάθε επίπεδο- $k$  μπορεί να συμπεριλάβει δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο προσανατολισμό spin.



$$= 0, \quad E < 0 \quad (2.61)$$

Αφού το ολοκλήρωμα (2.59) είναι ένας υπολογισμός της ποσότητας  $(1/V) \sum_{ks} F[E(\vec{k})]$ , η εξ. 2.60) δείχνει ότι

$$g(E)dE = \left(\frac{1}{V}\right) \times (\text{αριθμό επιπέδων στην περιοχή } E \text{ και } E+dE) \quad (2.62)$$

Για το λόγω αυτό η  $g(E)$  είναι γνωστή ως πυκνότητα επιπέδων ανά μονάδα όγκου (ή απλά πυκνότητα επιπέδων). Μια άλλη μορφή της  $g$  είναι

$$g(E) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \left(\frac{E}{E_F}\right)^{1/2}, \quad E > 0 \\ = 0, \quad E < 0, \quad (2.63)$$

όπου τα  $E_F$  και  $k_F$  ορίζονται από τις εξ. (2.21) και (2.25) σε μηδενική θερμοκρασία. Μια ποσότητα ιδιαίτερης σπουδαιότητας είναι η πυκνότητα των επιπέδων στην ενέργεια Fermi

$$g(E_F) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (2.64)$$

ή

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (2.65)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι εξ. (2.57) και (2.58) ξαναγράφονται με τη μορφή

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) E g(E) \quad (2.66)$$

και

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) f(E) \quad (2.67)$$

Αυτό γίνεται για απλοποίηση του συμβολισμού και γιατί στη μορφή αυτή η προσέγγιση του ελευθέρου ηλεκτρονίου εισάγεται μόνο με τον υπολογισμό (2.61) ή (2.62) της πυκνότητας των επιπέδων. Μπορούμε να ορίσουμε την πυκνότητα επιπέδων διαμέσου της εξ. (2.62) έτσι ώστε οι εξ. (2.66) και (2.67) να ισχύουν για κάθε σύνολο μη-αλληλεπιδρώντων (όπως των ανεξάρτητων) ηλεκτρονίων<sup>23</sup>.

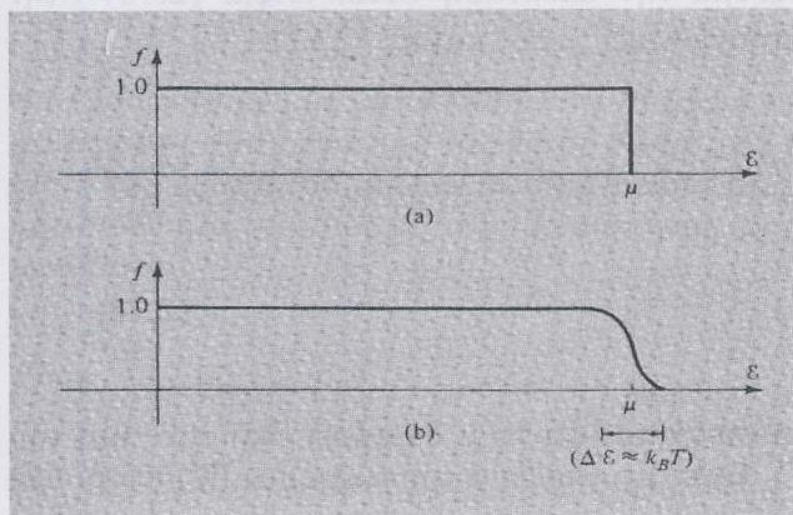
Τα ολοκληρώματα (2.66) και (2.67) έχουν, γενικά, πολύπλοκη δομή. Μπορούμε, όμως, να εκμεταλλευτούμε το γεγονός ότι σχεδόν για όλες τις θερμοκρασίες, που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον η  $T$  είναι πάντα πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία Fermi των μετάλλων εξ. (2.33). Στο Σχήμα 2.3 έχει σχεδιασθεί η



συνάρτηση Fermi στους 0 K και σε θερμοκρασία δωματίου για τυπικές πυκνότητες ηλεκτρονίων ( $k_B T / \mu \approx 0.01$ ). Είναι φανερό, ότι η  $f$  διαφέρει από την μορφή της στη θερμοκρασία μηδέν μόνο σε μια μικρή περιοχή γύρω από το  $\mu$  με εύρος  $k_B T$ .

Έτσι, η διαφορά των ολοκληρωμάτων της μορφή  $\int_{-\infty}^{\infty} H(E)f(E)dE$  από την τιμή τους στη θερμοκρασία μηδέν  $\int_0^{\infty} H(E)dE$  προσδιορίζεται πλήρως από τη μορφή της  $H(E)$

κοντά στο  $E=\mu$ . Αν η  $H(E)$  δεν μεταβάλλεται γρήγορα στην ενεργειακή περιοχή γύρω από το  $\mu$ , η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ολοκληρώματος θα δίνεται, με μεγάλη ακρίβεια, από την αντικατάσταση της  $H(E)$  με τους πρώτους όρους της ανάλυσης κατά Taylor γύρω από το σημείο  $E=\mu$ :



**Σχήμα 2.3**

Η συνάρτηση Fermi,  $f(E) = 1/[e^{\beta(E-\mu)} + 1]$  σαν συνάρτηση της  $E$  για συγκεκριμένο  $\mu$ , σε (α)  $T=0$  και (β)  $T=0.01\mu$  (της τάξης της θερμοκρασίας δωματίου για τυπικές πυκνότητες μετάλλων). Οι δύο καμπύλες διαφέρουν μόνο σε μια περιοχή της τάξης του  $k_B T$  γύρω από το  $\mu$ .

$$H(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n}{dE^n} H(E) \Big|_{E=\mu} \frac{(E-\mu)^n}{n!} \quad (2.68)$$

Η διαδικασία της ανάλυσης δίνεται στο παράρτημα C. Το αποτέλεσμα είναι μια σειρά της μορφής

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(E)f(E)dE = \int_{-\infty}^{\mu} dE H(E) + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} H(E) \Big|_{E=\mu}, \quad (2.69)$$

η οποία είναι γνωστή σαν επέκταση Sommerfeld<sup>24</sup>. Τα  $a_n$  είναι αδιάστατες σταθερές της τάξης της μονάδας. Οι συναρτήσεις  $H$  που συναντάμε παρουσιάζουν σημαντικές

<sup>24</sup> Η ανάλυση δεν είναι πάντα ακριβής, αλλά ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, εκτός αν η  $H(E)$  έχει κάποια ανωμαλία πολύ κοντά στο  $E=\mu$ . Αν, για παράδειγμα, η  $H$  είναι ανώμαλη στο  $E=0$  (όπως είναι η πυκνότητα των επιπέδων του ελεύθερου ηλεκτρονίων (2.63)) τότε στην ανάλυση μπορούμε να αμελήσουμε όρους της τάξης του  $\exp(-\mu/k_B T)$ , που είναι τυπικά της τάξης του  $e^{-100} \sim 10^{-43}$ .



μεταβολές σε μια περιοχή ενεργειών της τάξης του  $\mu$ , και γενικά οι ποσότητες  $(d/dE)^n H(E)|_{E=\mu}$  είναι της τάξης του  $H(\mu)/\mu^n$ . Σε αυτή την περίπτωση, διαδοχικοί όροι της επέκτασης Sommerfeld διαφέρουν κατά ένα παράγοντα  $O(k_B T/\mu)^2$  που είναι της τάξης του  $O(10^{-4})$  στη θερμοκρασία δωματίου. Σαν συνέπεια αυτού, μόνο ο πρώτος (και πολύ σπάνια) ο δεύτερος όρος θα παραμένουν στο άθροισμα (2.69). Η αναλυτική μορφή της επέκτασης είναι (Παράρτημα C):

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(E) f(E) dE = \int_{-\infty}^{\mu} dE H(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H''(\mu) + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6 \quad (2.70)$$

Για τον υπολογισμό της ειδικής θερμότητας των μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες, συγκρινόμενες με την  $T_F$ , εφαρμόζουμε την επέκταση Sommerfeld (2.70) στην ενέργεια και την πυκνότητα των ηλεκτρονίων εξ. (2.66) και εξ. (2.67):

$$u = \int_0^{\mu} E g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + O(T^4) \quad (2.71)$$

$$n = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (2.72)$$

Η εξίσωση (2.72), όπως βλέπουμε, συνεπάγεται ότι το  $\mu$  διαφέρει από την τιμή του στο  $T=0$ , ( $E_F$ ) με όρους της μορφής  $T^2$ . Έτσι, με ακρίβεια της τάξης του  $T^2$ , μπορούμε να γράψουμε

$$\int_0^{\mu} H(E) dE = \int_0^{E_F} H(E) dE + (\mu - E_F) H(E_F) \quad (2.73)$$

Αν εφαρμόσουμε την επέκταση αυτή στα ολοκληρώματα (2.71) και (2.72) και αντικαταστήσουμε το  $\mu$  με  $E_F$  στους όρους, που έχουν εξάρτηση της μορφής  $T^2$  στις εξισώσεις αυτές, βρίσκουμε

$$u = \int_0^{E_F} E g(E) dE + E_F \left[ (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(E_F) \right] + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F) + O(T^4) \quad (2.74)$$

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE + \left[ (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(E_F) \right] \quad (2.75)$$

Οι πρώτοι όροι των εξ. (2.74) και (2.75), οι οποίοι είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας είναι οι τιμές των  $u$  και  $n$  στη θεμελιώδη κατάσταση. Επειδή ο υπολογισμός της ειδικής θερμότητας γίνεται υπό σταθερή πυκνότητα, το  $n$  είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας και η εξ. (2.75) γράφεται:



$$0 = (\mu - E_F)g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(E_F) \quad (2.76)$$

η οποία προσδιορίζει την απόκλιση του χημικού δυναμικού από την  $E_F$ :

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(E_F)}{g(E_F)} \quad (2.77)$$

Στην προσέγγιση του ελευθέρου ηλεκτρονίου η  $g(E)$  μεταβάλλεται σαν  $E^{1/2}$  (βλ. εξ. (2.63)) οπότε η εξ. (2.77) δίνει

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B T}{2 E_F} \right)^2 \right], \quad (2.78)$$

η οποία δείχνει μια μετατόπιση της τάξης του  $T^2$ , όπως αναφέραμε παραπάνω. Η μετατόπιση αυτή είναι της τάξης του 0.01% στη θερμοκρασία δωματίου.

Η εξ. (2.76) μηδενίζει τους όρους στις τετράγωνες αγκύλες της εξ. (2.74) απλοποιώντας τη μορφή της πυκνότητας της θερμικής ενέργειας υπό σταθερή πυκνότητα:

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F) \quad (2.79)$$

όπου  $u_0$  η πυκνότητα ενέργειας στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ειδική θερμότητα του αερίου ηλεκτρονίων δίνεται από την

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(E_F) \quad (2.80)$$

ή για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (βλ. (2.65)),

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B \quad (2.81)$$

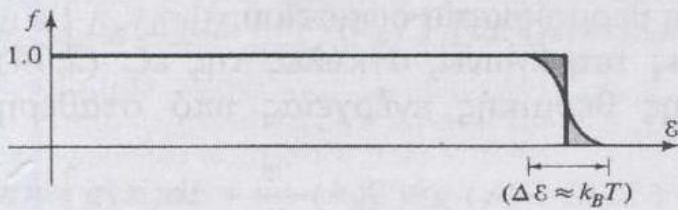
Αν συγκρίνουμε το αποτέλεσμα αυτό με το κλασικό αποτέλεσμα για ένα ιδανικό αέριο  $c_v = 3nk_B/2$ , βλέπουμε ότι η επίδραση της στατιστικής Fermi-Dirac είναι να ελαττώνει την ειδική θερμότητα κατά ένα παράγοντα  $(\pi^2/3)(k_B T/E_F)$ , ο οποίος είναι ανάλογος της θερμοκρασίας και στη θερμοκρασία δωματίου είναι της τάξης του  $10^{-2}$ . Αυτό εξηγεί την απουσία της παρατηρούμενης συνεισφοράς των βαθμών ελευθερίας του ηλεκτρονίου στην ειδική θερμότητα των μετάλλων στη θερμοκρασία δωματίου.

Μπορούμε να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά αυτή πολύ απλά, εξετάζοντας μόνο την εξάρτηση της συνάρτησης Fermi-Dirac από τη θερμοκρασία. Η αύξηση της ενέργειας των ηλεκτρονίων όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από  $T=0$  οφείλεται σε μερικά ηλεκτρόνια με ενέργεια  $O(k_B T)$  κάτω από την  $E_F$  (η σκούρα σκιασμένη περιοχή του Σχήματος 2.4) που διεγείρονται σε μια περιοχή  $O(k_B T)$  πάνω από την  $E_F$



(η λιγότερη σκιασμένη περιοχή στο Σχήμα 2.4). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου που έχουν διεγερθεί θα ισούται με το εύρος,  $k_B T$ , επί την πυκνότητα των καταστάσεων ανά μονάδα όγκου,  $g(E_F)$ . Επιπλέον η ενέργεια διέγερσης είναι της τάξης του  $k_B T$ , οπότε η ολική πυκνότητα θερμικής ενέργειας θα είναι της τάξης του  $g(E_F)(k_B T)^2$  πάνω από την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Το αποτέλεσμα αυτό υπολείπεται του ακριβούς αποτελέσματος (2.79) κατά ένα παράγοντα  $\pi^2/6$ , δίνει όμως, μια απλή φυσική εικόνα, και είναι χρήσιμη για χοντρικούς υπολογισμούς.

Η πρόβλεψη της γραμμικής εξάρτησης της ειδικής θερμότητας από τη θερμοκρασία είναι ένα από τα πιο σημαντικά συμπεράσματα της στατιστικής Fermi-Dirac, και αποτελεί μια απλή δοκιμασία της θεωρίας του ελευθέρου ηλεκτρονίου των μετάλλων, αν είμαστε βέβαιοι ότι δεν συνεισφέρουν σημαντικά άλλοι βαθμοί ελευθερίας εκτός των βαθμών ελευθερίας των ηλεκτρονίων. Όπως είναι γνωστό, οι βαθμοί ελευθερίας των ιόντων κυριαρχούν πλήρως στη ειδική θερμότητα σε υψηλή θερμοκρασία.



**Σχήμα 2.4**

Η συνάρτηση Fermi σε μη-μηδενική θερμοκρασία. Η κατανομή διαφέρει από τη μορφή της στο  $T=0$  γιατί μερικά ηλεκτρόνια λίγο κάτω από την  $E_F$  διεγείρονται λίγο πάνω από αυτήν.

Όμως, σε θερμοκρασίες αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου η συνεισφορά τους ελαττώνεται με την τρίτη δύναμη της θερμοκρασίας (Κεφάλαιο 23) και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η συνεισφορά τους είναι μικρότερη αυτής των ηλεκτρονίων, η οποία ελαττώνεται γραμμικά με την  $T$ . Για να ξεχωρίσουμε τις δύο αυτές συνεισφορές είναι πρακτικό να σχεδιάσουμε την ποσότητα  $c_v/T$  σαν συνάρτηση της  $T^2$ , γιατί η συνεισφορά των ηλεκτρονίων και των ιόντων μαζί, σε χαμηλή θερμοκρασία, έχουν τη μορφή

$$c_v = \gamma T + AT^3, \quad (2.82)$$

οπότε

$$\frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2. \quad (2.83)$$

Έτσι, κάποιος μπορεί να βρει το  $\gamma$  με προέκταση της ευθείας  $c_v/T$  μέχρι το  $T^2=0$ , και σημειώνοντας που τέμνει το άξονα  $c_v/T$ . Οι ειδικές θερμότητες των μετάλλων που έχουν μετρηθεί περιέχουν ένα γραμμικό όρο που γίνεται συγκρίσιμος με τον κυβικό σε θερμοκρασία μερικών βαθμών Kelvin<sup>25</sup>.