

УДК 537.61

DOI: 10.18384/2310-7251-2016-3-57-71

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Алиев И.Н., Докукин М.Ю., Самедова З.А.

*Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана,
105005, г. Москва, 2-я Бауманская, д. 5, Российская Федерация*

Аннотация. В работе в рамках большого канонического распределения с помощью потенциалов Гиббса проводится детальный анализ термодинамических характеристик ансамбля невзаимодействующих свободных электронов с последующей целью развития модернизированной классической теории сверхпроводимости.

Ключевые слова. свободные электроны, термодинамические потенциалы Гиббса, теплоёмкость

THERMODYNAMICS OF THE SYSTEM OF NONINTERACTING FREE ELECTRONS

I. ALIEV, M. DOKUKIN, Z. SAMEDOVA

*Bauman Moscow State Technical University,
105005 Moscow, 2nd Baumanskaya st., 5, Russian Federation*

Abstract. Within the limits of the large canonical distribution by means of Gibbs potentials, a detailed analysis is performed of the thermodynamic characteristics of an ensemble of noninteracting free electrons with the subsequent purpose of the development of the modernised classical theory of superconductivity.

Keywords: free electrons, thermodynamic Gibbs potentials, heat capacity.

Введение

В последнее время вновь усилился интерес к классической теории сверхпроводимости, в частности к вопросам, связанным с двухфазной термодинамической моделью Гортера-Казимира, описывающей

сверхпроводник как смесь двух электронных жидкостей, каждая из которых по-разному ведет себя во внешнем магнитном поле, то есть, фактически, речь идет о двухфазной системе [1]. Различные подходы при анализе этой проблемы разбирались в работах последних лет [2-4]. Исследования в этой области были инициированы тем обстоятельством, что был получен с помощью термодинамического условия равновесия Гиббса несколько неожиданный результат - а именно, что в случае достаточно хорошо проводящего тела (не обязательно сверхпроводника) постоянный электрический ток, а вместе с ним и магнитное поле вытесняются на поверхность [5]. В связи с этим возникает необходимость по-новому взглянуть на базовые работы по сверхпроводимости [6-7]. Дело в том, что прямого измерения объёмного тока в сплошном твёрдом проводнике не существует и, скорее всего, это измерение принципиально не может быть проведено. В самом деле, начиная с классических экспериментов Мейсснера-Оксенфельда [8], измерялись лишь магнитные поля вокруг проводников, т.е. интегральные характеристики. Так, например, в опубликованной недавно работе [9] измерялось, как обычно, магнитное поле, а затем в рамках так называемой обратной задачи Био-Савара-Лапласа делался вывод о распределении токов. На наш взгляд, это не совсем корректно: по значению определённого интеграла, как правило, нельзя делать вывод о виде подынтегральной функции.

Напомним, что Лондоны исходили из простой идеи, казавшейся после открытия эффекта Мейсснера очень естественной: в теории сверхпроводимости в первую очередь надо учитывать свойство сверхпроводников выталкивать постоянные магнитные поля (то есть свойство идеального диамагнетика), а уж затем объяснять свойство нулевого электросопротивления, или обращения в бесконечность электропроводности. Однако, в недавней работе авторов [5] с помощью магнитного принципа виртуальных работ и, используя термодинамическую гипотезу Гиббса, вычислялось равновесное распределение поверхностных и объёмных стационарных токов и было показано, что постоянные токи действительно выдавливаются на поверхность. Но постоянство токов возможно в двух случаях: либо требуется наличие регулируемых источников тока, что весьма трудно учесть, либо мало электрическое сопротивление тела.

В связи с вышесказанным возникла необходимость детального анализа квантово-механического поведения ансамбля электронов в широком диапазоне температур, в частности, анализ термодинамических характеристик. В недавней работе [10] представлен анализ равновесного состояния двухфазной термодинамически равновесной системы, в настоящей же работе предпринята попытка детального анализа указанных свойств на основе квантово-механического описания на базе операторов вторичного квантования, как это было сделано для электрических свойств твердого тела при низких температурах.

В связи с этим появилась также необходимость рассмотрения классической термодинамической двух жидкостной теории Гортера-Казимира [11-12]. Детальный анализ этой работы представлен авторами в недавних публикациях [1; 5]. В настоящей работе предпринята попытка дополнения этих исследований выводом из условия термодинамического равновесия выражений для термодинамических потенциалов, энтропии и теплоёмкости в широком диапазоне температур. Полученный результат имеет смысл применить для дальнейших попыток развития модернизированной классической теории сверхпроводимости, основы которой изложены в работах [13-14].

В целях полноты изложения остановимся вначале на общих вопросах термодинамики намагничивающегося вещества. Для железосодержащих материалов этот вопрос довольно подробно разбирался в работе [15], причём предложен перенос этого метода на магнитные элементы (Ni, Co) и композитные материалы (Fe_3C).

В любом случае вопрос о первопричине сверхпроводимости и связанными с ней эффектами остаётся открытым, поэтому столь важны, на наш взгляд, разнообразные попытки анализа смежных вопросов.

Система невзаимодействующих электронов

Поместим систему, состоящую из N невзаимодействующих электронов в среду с заданной абсолютной температурой T и заданным химическим потенциалом μ . Система может, таким образом, обмениваться со средой энергией и самими электронами, так что теперь число электронов в системе неопределённое, и можно говорить только о среднем их числе, также не определена точно энергия системы. Температуру будем выражать в

энергетических единицах и использовать так называемую «энергетическую» температуру $\theta = kT$, где k – постоянная Больцмана.

Хотя теперь число электронов в системе не фиксировано, объём V , занимаемый системой невзаимодействующих свободных электронов, остаётся строго определённым и неизменным.

Термодинамический потенциал Ω (свободная энергия Гиббса, потенциал Гиббса) системы, соответствующий взятому её окружению, зависит от θ, V, μ и связан с обычной свободной энергией Гельмгольца F системы соотношением (при пренебрежении флуктуациями числа N) [16]:

$$\Omega = F - \mu N, \text{ где } N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\theta, V}. \quad (1)$$

Зная свободную энергию, можно вычислить энтропию и теплоёмкость по формулам:

$$S = -k \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{V, N} = -k \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \theta}\right)_{V, \mu} \\ C_V = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V, N} \quad (2)$$

Термодинамический потенциал Ω рассчитывается по формуле [17]:

$$\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \ln(\text{Sp}[e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu N)}]), \quad (3)$$

в которой $\beta = \frac{1}{\theta}$ – обратная температура. Под знаком логарифма стоит статистическая сумма, которая представляет собой след (шпур) оператора $\exp(-\beta \hat{H})$ (\hat{H} – гамильтониан системы). Шпур берётся по всему пространству, в котором действуют электронные операторы рождения и уничтожения, то есть по всему квантово-механическому пространству, содержащему состояния всех многоэлектронных систем невзаимодействующих электронов (содержащих произвольное число электронов $N=0,1,2$ и т.д.).

Собственные состояния невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 в данном N -электронном подпространстве характеризуются совокупностями $\{\dots n_{\vec{p},s} \dots\}$ чисел заполнения $n_{\vec{p},s}$, рассматриваемых для различных состояний \vec{p}, s (\vec{p} – импульс электрона), каждое из которых может быть равным либо 0, либо 1, причём в нужном нам N -электронном подпространстве надо рассматривать только такие совокупности чисел заполнения, для которых

$$\sum_{\vec{p},s} n_{\vec{p},s} = N, \quad (4)$$

где суммирование ведётся по \vec{p}, s , то есть по всем возможным одноэлектронным состояниям.

Напомним, что каждый электрон обладает спином, равным $s = \frac{1}{2}$, проекция которого σ , например, на ось z в пространстве декартовой системы может принимать только два значения: $\sigma = \pm \frac{1}{2}$.

Для свободных электронов в объёме $V = L^3$ одноэлектронные волновые функции запишутся в стандартном виде:

$$\Psi_{\vec{p},s}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{p}, \vec{r})} \delta_{s,\sigma},$$

причём они образуют полный квантово-механический набор ортонормированных одноэлектронных функций:

$$\sum_{\sigma} \int_V \Psi_{\vec{p}',s'}^*(\vec{r}, \sigma) \Psi_{\vec{p},s}(\vec{r}, \sigma) dV = \delta_{\vec{p}',\vec{p}} \delta_{s',s},$$

где $dV = dx dy dz = d^3r = d\vec{r}$, а $\delta_{\vec{p}',\vec{p}}$ и $\delta_{s',s}$, – импульсный и спиновый символы Кронекера ($\delta_{\vec{p}',\vec{p}} = 1$ при $\vec{p}' = \vec{p}$ и $\delta_{\vec{p}',\vec{p}} = 0$ при $\vec{p}' \neq \vec{p}$).

Для собственных значений энергии имеем следующие выражения:

$$E_{\dots n_{\vec{p},s} \dots} = \sum_{\vec{p},s} E(\vec{p}) n_{\vec{p},s} \quad (5)$$

Здесь $E(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$ кинетическая энергия электрона.

Вычислим статистическую сумму – выражение, стоящее в правой части формулы (3), с использованием нумерации многоэлектронных состояний совокупностями чисел заполнения, причём суммирование будем производить как по всем квантовым состояниям, так и по всем значениям чисел заполнения. Для гамильтониана \widehat{H}_0 собственные значения энергии записываем с учётом (4), а величину N , соответственно, через (5), используя формализм чисел заполнения $n_{\vec{p},s}$. В результате несложных вычислений получим:

$$\begin{aligned} Sp[e^{-\beta(\widehat{H}_0 - \mu N)}] &= \sum_{\{\dots n_{\vec{p},s} \dots\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p},s} (E(\vec{p}) - \mu) n_{\vec{p},s}} = \\ &= \prod_{\vec{p},s} \sum_{n_{\vec{p},s}} e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu) n_{\vec{p},s}} = \prod_{\vec{p},s} (1 + e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)}). \end{aligned}$$

Таким образом, для термодинамического потенциала $\Omega(\theta, V, \mu)$ системы невзаимодействующих электронов имеем выражение:

$$\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \sum_{\vec{p},s} \ln(1 + e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)}) = -2\theta \sum_{\vec{p}} (1 + e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)}).$$

Переходя к пределу бесконечно большой системы $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ при $\frac{N}{V} = n = const$, запишем выражение для объёмной плотности термодинамического потенциала:

$$\frac{\Omega}{V} = -\frac{\theta}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp \ln(1 + e^{-\beta(E(p)-\mu)}) \quad (6)$$

Вычислим среднее число N электронов в системе. С учётом (1) получаем:

$$N = 2 \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu)} + 1}.$$

Вновь переходя к пределу бесконечно большой системы $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ при $\frac{N}{V} = n = const$, получаем соотношение, связывающее μ и n :

$$n = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp \frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu)} + 1}. \quad (7)$$

Выражение (7) представляет собой трансцендентное уравнение, с помощью которого можно отыскивать функцию $\mu = \mu(\theta, n)$, то есть зависимость химического потенциала от объёмной плотности электронов и от температуры.

Исследуем это уравнение. Рассмотрим отдельно случаи низких и высоких температур. Как известно, при нулевой температуре химический потенциал принимает некоторое значение $\mu = \mu_0$, называемое уровнем Ферми E_F при нулевой температуре. Тогда:

$$\frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu)}} = \begin{cases} 0 & \text{при } E(p) > \mu_0 \\ 1 & \text{при } E(p) < \mu_0 \end{cases}.$$

Соотношение (7) принимает вид:

$$n = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2m\mu_0)^{3/2},$$

где фермиевский импульс p_F связан с уровнем Ферми μ_0 условием:

$$E_F = E(p_F) = \frac{p_F^2}{2m} = \mu_0 = \mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (8)$$

При низких температурах можно считать, что $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$, где $\Delta\mu \ll \mu_0$ – малая добавка. Тогда подынтегральную функцию трансцендентного уравнения (5) разложим в ряд Тейлора по малому параметру:

$$n = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} I_1 + \beta \Delta\mu \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} I_2, \quad (9)$$

где $I_1 = \int_0^\infty p^2 dp \frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1}$ и $I_2 = \int_0^\infty p^2 dp \frac{e^{\beta(E(p)-\mu_0)}}{(e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1)^2}$.

Далее разложим полученные интегралы по малому параметру $\theta = \frac{1}{\beta}$. Для этого первый интеграл представим в более удобном виде, выделив из него главную часть:

$$I_1 = \int_0^{\infty} p^2 dp \frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1} = \int_0^{p_F} p^2 dp + \int_0^{p_F} p^2 dp \left[\frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1} - 1 \right] + \\ + \int_{p_F}^{\infty} p^2 dp \frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1}.$$

При низких температурах основные вклады во второй и третий интегралы в правой части даёт только окрестность точки $p = p_F$. Поэтому в подынтегральных выражениях рассматриваемых интегралов удобно сделать растягивающую эту окрестность замену переменной интегрирования $p = p_F + \frac{m\theta}{p_F}x$. Коэффициент при x в этой замене подобран с таким расчётом, чтобы получить соотношение: $\beta[E(p) - \mu_0] = x + \frac{m\theta}{2p_F^2}x^2$, удобное для работы при низких температурах. После указанной замены разложим новые получившиеся подынтегральные выражения по малому θ и оставим только главные члены этих разложений. Так мы получим приближённую формулу, справедливую при низких температурах:

$$I_1 = \frac{1}{3}p_F^3 + A + B, \quad (10)$$

где

$$A = \int_0^{p_F} p^2 dp \left[\frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1} - 1 \right] = \\ = \int_{\frac{-p_F^2}{m\theta}}^0 \left(p_F + \frac{m\theta}{p_F}x \right)^2 \frac{m\theta}{p_F} dx \left[\frac{1}{e^{x + \frac{m\theta}{2p_F^2}x^2} + 1} - 1 \right] = \\ = \int_{-\infty}^0 p_F m\theta dx \left[\frac{1}{e^{x + \frac{m\theta}{2p_F^2}x^2} + 1} - 1 \right] + \int_{-\infty}^0 2 \frac{m^2\theta^2}{p_F} dx \left[\frac{1}{e^{x + \frac{m\theta}{2p_F^2}x^2} + 1} - 1 \right] + \theta^3(\dots) \\ = p_F m\theta \int_{-\infty}^0 dx \left[\frac{1}{e^x + 1} - 1 \right] - \frac{m^2\theta^2}{2p_F} \int_{-\infty}^0 dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} + \\ + 2 \frac{m^2\theta^2}{p_F} \int_{-\infty}^0 x dx \left[\frac{1}{e^x + 1} - 1 \right] + \theta^3(\dots), \\ B = \int_{p_F}^{\infty} p^2 dp \frac{1}{e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1} = \int_0^{\infty} \left(p_F + \frac{m\theta}{p_F}x \right)^2 \frac{m\theta}{p_F} dx \left[\frac{1}{e^{x + \frac{m\theta}{2p_F^2}x^2} + 1} - 1 \right] \\ = p_F m\theta \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} + \frac{2m^2\theta^2}{p_F} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} + \theta^3(\dots).$$

При вычислении слагаемого A нижний предел интегрирования был заменен с $-\frac{p_F^2}{m\theta}$ на $-\infty$ в рамках разложения по параметру малости $\theta \rightarrow 0$. Отдельно выписаны не интересующие нас слагаемые более высокой степени (начиная с третьей) по θ .

При сложении выражений A и B первые интегралы взаимно уничтожаются:

$$\int_{-\infty}^0 dx \left[\frac{1}{e^{x+1}} - 1 \right] = (\text{замена } x \text{ на } -x) = - \int_{\infty}^0 dx \left[\frac{1}{e^{-x+1}} - 1 \right] = - \int_0^{\infty} dx \frac{1}{e^{x+1}}.$$

Тогда с учётом (8) получаем:

$$I_1 = \frac{1}{3} p_F^3 - \frac{m^2 \theta^2}{2 p_F} \int_{-\infty}^0 dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} + \\ + 2 \frac{m^2 \theta^2}{p_F} \int_{-\infty}^0 x dx \left[\frac{1}{e^{x+1}} - 1 \right] + \frac{2 m^2 \theta^2}{p_F} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^{x+1}} + \theta^3 (\dots)$$

При вычислении выражения I_2 воспользуемся теми же соображениями, что и в предыдущем случае. Как следует из выражения (7), во втором слагаемом уже есть в качестве множителя малая величина $\Delta\mu$. Поэтому в рамках принятого нами приближения будут опущены слагаемые, пропорциональные старшим степеням θ :

$$I_2 = \int_0^{\infty} p^2 dp \frac{e^{\beta(E(p)-\mu_0)}}{(e^{\beta(E(p)-\mu_0)} + 1)^2} + \int_{-\frac{p_F^2}{m\theta}}^{\infty} \left(p_F + \frac{m\theta}{p_F} x \right)^2 \frac{m\theta}{p_F} dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \\ = p_F m \theta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx + \frac{m^2 \theta^2}{p_F} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx + \theta^3 (\dots)$$

$$\text{Далее: } \beta \Delta\mu \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} I_2 = \frac{\Delta\mu}{\pi^2 \hbar^3} \left[p_F m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx + \theta (\dots) + \theta^2 (\dots) \right].$$

Все полученные соотношения подставим в (9):

$$n = \frac{1}{3 \pi^2 \hbar^3} p_F^3 - \frac{m^2 \theta^2}{2 p_F \pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^0 dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} + \\ + 2 \frac{m^2 \theta^2}{p_F \pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^0 x dx \left[\frac{1}{e^{x+1}} - 1 \right] + \frac{2 m^2 \theta^2}{p_F \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^{x+1}} + \frac{\Delta\mu m p_F}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx. \quad (11)$$

Вычислим стандартным образом определённые интегралы из (11):

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x dx}{(e^x + 1)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t dt}{(t + 1)^2} = 1; \\ \int_{-\infty}^0 x dx \left[\frac{1}{e^x + 1} - 1 \right] = \int_{-\infty}^0 x dx \frac{1}{e^{-x} + 1} = (x \rightarrow -x) = \frac{\pi^2}{12};$$

$$\int_{-\infty}^0 \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = (x \rightarrow -x) = \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Подставляя приведенные значения несобственных интегралов в трансцендентное уравнение (11), приходим к следующей приближённой формуле:

$$n = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} p_F^3 + \frac{m^2 \theta^2}{6 p_F \hbar^3} + \frac{p_F \Delta \mu m}{\pi^2 \hbar^3}.$$

Далее с учётом (8) окончательно получаем первую исчезающую поправку к химическому потенциалу, которая оказалась отрицательной и пропорциональной квадрату температуры:

$$\mu - \mu_0 = \Delta \mu = -\frac{\pi^2 \theta^2}{12 \mu} + \theta^3(\dots). \quad (12)$$

Рассмотрим теперь уравнение (9) для случая высоких температур. При больших θ оно принимает простой вид:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \frac{e^{-\beta(E(p)-\mu)}}{1 + e^{-\beta(E(p)-\mu)}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} p^2 dp e^{-\beta(E(p)-\mu)} \\ &= \frac{e^{\mu/\theta}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} p^2 dp e^{-\frac{E(p)}{\theta}} \\ &= \frac{e^{\mu/\theta}}{2\pi^2 \hbar^3} (2m\theta)^{3/2} \int_0^{\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \frac{e^{\frac{\mu}{\theta}}}{8} \left(\frac{2m\theta}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, при высоких температурах μ выражается простой формулой:

$$\mu \cong \theta \ln \left[8n \left(\frac{\pi \hbar^2}{2m\theta} \right)^{3/2} \right]. \quad (14)$$

На рис. 1 приведена зависимость химического потенциала μ от температуры при фиксированной плотности числа электронов n .

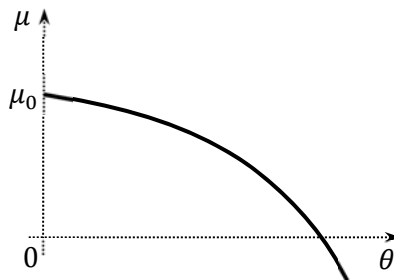


Рис. 1. Температурная зависимость химического потенциала.

Видно, что химический потенциал плавно убывает от значения μ_0 при нулевой температуре до бесконечно больших отрицательных значений при высоких температурах.

Получим теперь приближённые формулы для термодинамического потенциала Ω , а, следовательно, для свободной энергии Гельмгольца F , энтропии S и теплоёмкости при постоянном объёме C_V .

В случаях низких температур удобно выделить из исходного выражения (6) для объёмной плотности термодинамического потенциала его значение при $\theta = 0$ и записать полученное соотношение в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{V} &= -\frac{\theta}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \ln(1 + e^{-\beta(E(p)-\mu)}) = \\ &= \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp (E(p) - \mu) \\ &\quad - \frac{\theta}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp \{ \ln(1 + e^{-\beta(E(p)-\mu)}) + \beta(E(p) - \mu) \} \\ &\quad - \frac{\theta}{\pi^2 \hbar^3} \int_{p_F}^{\infty} p^2 dp \ln(1 + e^{-\beta(E(p)-\mu)}). \end{aligned}$$

Во втором и третьем интегралах, которые являются поправками к первому, основной вклад снова дают только области, расположенные в непосредственной окрестности точки $p = p_F + \frac{m\theta}{p_F} x$. В результате получаем для термодинамического потенциала в расчёте на один электрон следующую приближённую формулу:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{N} = \frac{\Omega}{V} n &= -\frac{2\mu_0}{5} + \frac{\pi^2 \theta^2}{12 \mu_0} - \frac{3\theta^2}{2\mu_0} \int_{-\infty}^0 dx [\ln(1 + e^{-x}) + x] - \frac{3\theta^2}{2\mu_0} \int_{-\infty}^0 dx \ln(1 + \\ &+ e^{-x}) + \theta^3(\dots) = -\frac{2\mu_0}{5} - \frac{\pi^2 \theta^2}{6 \mu_0} + \theta^3(\dots). \end{aligned} \quad (15)$$

Свободная энергия Гельмгольца, энтропия и теплоёмкость в расчёте на один электрон выводятся достаточно просто с учётом (2), (12), (15):

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} = \frac{\Omega + \mu N}{N} = \frac{\Omega}{N} + \mu &= -\frac{2\mu_0}{5} - \frac{\pi^2 \theta^2}{6 \mu_0} + (\mu_0 + \Delta\mu) = \frac{3\mu_0}{5} - \frac{\pi^2 \theta^2}{4 \mu_0} + \theta^3(\dots) \\ \frac{S}{N} = \frac{C_V}{N} &= k \frac{\pi^2 \theta}{\mu_0} + \theta^3(\dots) \end{aligned} \quad (16)$$

Видно, что энтропия S и теплоёмкость C_V системы свободных электронов (отнесенные к одному электрону) в нормальном металле при температуре, стремящейся к нулю, обращается в нуль по линейному закону. В случаях высоких температур выражение для термодинамического потенциала (6) можно приближённо представить в виде:

$$\frac{\Omega}{V} = -\frac{\theta e^{\mu/\theta}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp e^{-\beta E(p)},$$

с учетом (13), выражение для термодинамического потенциала в расчёте на один электрон при высоких температурах приобретает вид:

$$\frac{\Omega}{N} \cong -2\theta. \quad (17)$$

Для свободной энергии Гельмгольца, энтропии и теплоёмкости в расчёте на один электрон при высоких температурах с учётом (14) и (16) получаем следующие приближённые формулы:

$$\frac{F}{N} \cong -2\theta + \theta \ln \left[8n \left(\frac{\pi \hbar^2}{2m\theta} \right)^{3/2} \right]; \quad \frac{S}{N} \cong \frac{5}{2}k - k \ln \left[8n \left(\frac{\pi \hbar^2}{2m\theta} \right)^{3/2} \right]; \quad \frac{C_V}{N} \cong \frac{3}{2}k \quad (18)$$

На рис. 2 схематически приведена полученная зависимость теплоёмкости от температуры.

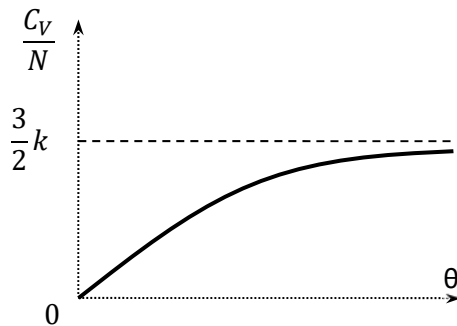


Рис. 2. Температурная зависимость теплоёмкости, приходящейся на один электрон.

При нулевой температуре она равна нулю, далее идет линейное возрастание (16), а затем при высоких температурах достигает постоянного значения $\approx \frac{3}{2}k$ (18).

Заключение

Температурная зависимость теплоемкости для ансамбля невзаимодействующих электронов, полученная с использованием аппарата квантовой механики, совпадает с аналогичной зависимостью, полученной в классической физике. При низких температурах теплоемкость пропорциональна абсолютной температуре, что соответствует экспериментальным данным, полученным для металлов, в то время как для диэлектриков теплоемкость пропорциональна третьей степени температуры.

При высоких температурах полученная зависимость достигает насыщения, что находится в согласии с законом Дюлонга-Пти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев И.Н., Копылов И.С. Об электродинамике модели Лондонов и двухжидкостной теории Гортера-Казимира // Поверхность. 2016. № 14. С. 20–31.
2. Müller K.-H. Magnetic viscosity // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2016. (Current as of 28 October 2015). 341 p.
3. Fabrizio M., Giorgi C., Morro A. A thermodynamic approach to ferromagnetism and phase transitions // International Journal of Engineering Science. 2009. Vol. 47. Iss. 9. pp. 821–839.
4. Hallatshek K. Thermodynamic potential in local turbulence simulations // Physical Review Letters. 2004. Vol. 93. Iss. 12. pp. 125001-1-125001-4.
5. Алиев И.Н., Копылов И.С. Применение метода множителей Лагранжа к вычислению магнитного поля постоянного тока // Динамика сложных систем. 2015. Т.9, № 4. С. 3–10.
6. Моргулис В.А., Миронов В.А. Магнитный момент кольца Волкана. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, В. 1. С. 148-153.
7. Николаев В.И. Термодинамический квадрат // Физическое образование в вузах. 1999. Т. 5, № 2. С. 40-51.
8. Meissner W., Ochsenfeld R. Ein neuer effect bei eintritt der supraleitfähigkeit // Naturwissenschaften. 1933. V. 21. Iss. 44. pp. 787–788.
9. Руднев И.А, Осипов М.А., Подливаев А.И., Покровский С.В. Визуализация протекания электрического тока в проводящих структурах с применением техники магнито-силовой микроскопии // Поверхность. 2015. № 9. С. 19–26.
10. Алиев И.Н, Докукин М.Ю., Самедова З.А. Применение двойного квантования в диамагнетизме Ландау. Вестник Московского государственного технического университета им. Баумана. Серия: Естественные науки. 2016. № 4. С. 14–27.

11. Gorter C.J. Theory of supraconductivity // *Nature*. 1933. Vol. 132. P. 931.
12. Gorter C.J., Casimir H. Onsupraconductivity // *Physica*. 1934. Vol. 1. pp. 306–320.
13. Алиев И.Н., Меликянц Д.Г. О потенциалах в электродинамике Лондонов // *Вестник Московского государственного технического университета им. Баумана. Серия: Естественные науки*. 2016. № 2. С. 42–51.
14. Алиев И.Н., Меликянц Д.Г. О теоремах Пойнтинга и Абрагама в электродинамике сверхпроводников Лондонов // *Вестник Московского областного государственного университета. Серия: Физика-математика*. 2015. № 4. С. 83–91.
15. Körmann F., Hickel T., Neugebauer J. Influence of magnetic excitations on the phase stability of metals and steels // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2016. Vol. 20. Iss. pp. 77–84.
16. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. С. 195–200.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1964. Т. 5. С. 231–300.
18. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М.: Иностранная литература. 1956. С. 156–200.

REFERENCES:

1. Aliev I.N., Kopylov I.S. Ob elektrodinamike modeli Londonov i dvukhzhidkostnoi teorii Gortera-Kazimira [Electrodynamics model, London theory and the two-fluid Gorter-Casimir] // *Poverkhnost'*. 2016. no. 14. pp. 20–31.
2. Müller K.-H. Magnetic viscosity // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016. (Current as of 28 October 2015). 341 p.
3. Fabrizio M., Giorgi C., Morro A. A thermodynamic approach to ferromagnetism and phase transitions // *International Journal of Engineering Science*. 2009. Vol. 47. Iss. 9. pp. 821–839.
4. Hallatshek K. Thermodynamic potential in local turbulence simulations // *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 93. Iss. 12. pp. 125001-1-125001-4.
5. Aliev I.N., Kopylov I.S. Primenenie metoda mnozhitelei Lagranzha k vychisleniyu magnitnogo polya postoyannogo toka [The application of the method of Lagrange multipliers to the calculation of DC magnetic field] // *Dinamika slozhnykh sistem*. Vol. 9. 2015. no. 4. pp. 3–10.
6. Morgulis V.A., Mironov V.A. Magnitnyi moment kol'tsa Volcano. [The magnetic moment of the ring Volcano.] // *Fizika tverdogo tela*. T. 50, V. 1. [Physics of the solid state. Vol. 50, Iss. 1.]. 2008. pp. 148–153.
7. Nikolaev V.I. Termodinamicheskii kvadrat [The thermodynamic square] // *Fizicheskoe obrazovanie v vuzakh*. Vol. 5. 1999. no. 2. pp. 40–51.

8. Meissner W., Ochsenfeld R. Ein neuer effect bei eintritt der supraleitfähigkeit // Naturwissenschaften. 1933. V. 21. Iss. 44. pp. 787-788.
9. Rudnev I.A., Osipov M.A., Podlivaev A.I., Pokrovskii S.V. Vizualizatsiya protekaniya elektricheskogo toka v provodyashchikh strukturakh s primeneniem tekhniki magnito-silovoi mikroskopii [Visualization of electrical current flow in conducting structures using the technique of magnetic force microscopy] // Poverkhnost'. 2015. no. 9. pp. 19-26.
10. Aliev I.N., Dokukin M.YU., Samedova Z.A. Primenenie dvoynogo kvantovaniya v diamagnetizme Landau. [Use of double quantization in Landau diamagnetism.] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. Baumana. Seriya: Estestvennye nauki. 2016. no. 4. pp. 14-27.
11. Gorter C.J. Theory of supraconductivity // Nature. 1933. Vol. 132. P. 931.
12. Gorter C.J., Casimir H. Onsupraconductivity // Physica. 1934. Vol. 1. pp. 306-320.
13. Aliev I.N., Melikyants D.G. O potentsialakh v elektrodinamike Londonov [Of the potentials in electrodynamics of London] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. Baumana. Seriya: Estestvennye nauki. 2016. no. 2. pp. 42-51.
14. Aliev I.N., Melikyants D.G. O teoremakh Pointinga i Abragama v elektrodinamike sverkhprovodnikov Londonov [On the theorem of Poynting and Abraham in the electrodynamics of superconductors London] // Vestnik Moskovskogo oblastnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika. 2015. no. 4. pp. 83-91.
15. Körmann F., Hickel T., Neugebauer J. Influence of magnetic excitations on the phase stability of metals and steels // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2016. Vol. 20. Iss. pp. 77-84.
16. Kubo R. Termodinamika [Thermodynamics]. М., Mir, 1970. pp. 195-200.
17. Landau L.D., Lifshits E.M. Statisticheskaya fizika. T. 5 [Statistical physics. Vol. 5] М., Nauka, 1964. pp. 231-300.
18. Paiерls R. Kvantovaya teoriya tverdykh tel [Quantum theory of solids] М., Inostrannaya literatura, 1956. pp. 156-200.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Алиев Исмаил Новруз оглы – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана;
e-mail: alievprof@yandex.ru

Докукин Михаил Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры физики, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана;
e-mail: DMU252@yandex.ru

Самедова Зарифа Алышан кызы – магистрант по специальности «Техническая физика»
Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана;
e-mail: samezara@bk.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aliev Ismail Novruz ogy– doctor of physical and mathematical sciences, professor of the Department of Physics at the Bauman Moscow State University;
e-mail: alievprof@yandex.ru

Dokukin Mikhail Yur'evich – candidate of technical sciences, associate professor of the Department of Physics at the Bauman Moscow State University;
e-mail:DMU252@yandex.ru

Samedova Zarifa Alishan kyzy – post-graduate student of Technical Physics at the Bauman Moscow State University
e-mail: samezara@bk.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Алиев И.Н., Докукин М.Ю., Самедова З.А. Термодинамика системы невзаимодействующих свободных электронов// Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2016. № 3. С. 57–71.
DOI: 10.18384/2310-7251-2016-3-57-71.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

I. Aliev, M. Dokukin, Z. Samedova Thermodynamics of the system of noninteracting free electrons // Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics. 2016. no. 3.pp. 57–71.
DOI: 10.18384/2310-7251-2016-3-57-71.