3.8.4 Elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung

Bisher haben wir nur das Phononensystem betrachtet, was nur für Isolatoren gerechtfertigt war. Für Metalle müsste man eigentlich mindestens das Jellium-Modell verwenden; für eine erste Abschätzung soll uns jedoch das freie Elektronengas genügen.

Exkurs Quantengase: Wir betrachten freie Fermionen oder Bosonen mit Masse m und Spin S (ganzzahlig für Bosonen, halbganzzahlig für Fermionen; magnetische Quantenzahl $\lambda = -S, -S+1, \ldots, S$), eingeschlossen in einem hyperkubischen Kasten mit Kantenlänge L:

Energieeigenwerte: $\varepsilon_{\vec{k},\lambda} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \equiv \varepsilon_{\vec{k}}$; $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}$ $(\vec{n} \in \mathbb{Z}^d)$

Mit den Besetzungszahlen $\{n_{\vec{k}\lambda}\}$ für die Mikrozustände ergeben sich Teilchenzahl und Energie zu:

$$N = \sum_{\vec{k}\lambda} n_{\vec{k}\lambda} \,; \qquad E = \sum_{\vec{k}\lambda} \varepsilon_{\vec{k}\lambda}\, n_{\vec{k}\lambda}$$

66 so dass für die großkanonische Zustandssumme

gilt: $$Z_{gk} = \sum_{\{n_{\vec{k}\lambda}\}} \exp\Big[\beta \sum_{\vec{k}\lambda} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}\lambda}) n_{\vec{k}\lambda}\Big]$$

$$= \prod_{\vec{k}\lambda} \Big[\sum_{n_{\vec{k}\lambda}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}\lambda}) n_{\vec{k}\lambda}}\Big]$$

Für Bosonen laufen die Summen über $n_{\vec{k},\lambda} \in \mathbb{N}_0$ für Fermionen nur über $n_{\vec{k},\lambda} \in \{0,1\}$. Es folgt

$$\boxed{Z_{gk} = \prod_{\vec{k},\lambda} \left[1 - \varphi z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}\lambda}}\right]^{-\varphi} ; \quad \varphi = \begin{cases} +1 & \text{Bosonen} \\ -1 & \text{Fermionen} \end{cases}}$$

Hier gibt $z = e^{\beta\mu}$ die Fugazität an. Das großkanonische Potential ist also gegeben durch

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{gk} = \frac{\varphi}{\beta} \sum_{\vec{k}\lambda} \ln\left[1 - \varphi z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}\lambda}}\right]$$

Den Druck können wir einerseits allgemein über $\Omega = -PV$ ausdrücken. Andererseits gilt speziell im freien Fall

$$\varepsilon_{\vec{k}\lambda} = \frac{\hbar^2 \vec{n}^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \vec{n}^2}{2m} V^{-2/d} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k},\lambda}}{\partial V} = -\frac{2}{Vd} \varepsilon_{\vec{k},\lambda}$$

$$\Rightarrow P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\sum_{\vec{k},\lambda} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_{\vec{k}\lambda}}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_{\vec{k},\lambda}}{\partial V}\right) = \frac{2}{Vd} \sum_{\vec{k}\lambda} \varepsilon_{\vec{k},\lambda} \langle n_{\vec{k}\lambda} \rangle = \frac{2U}{Vd}$$

mit der inneren Energie $U = \langle E \rangle$
und der mittleren Besetzungszahl

$$\langle n_{\vec{k},\lambda} \rangle = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_{\{n_{k\lambda}\}} n_{\vec{k},\lambda}\, e^{-\beta \sum_{\vec{k}',\lambda'} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}',\lambda'}) n_{\vec{k}',\lambda'}}$$

$$= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial \varepsilon_{\vec{k},\lambda}} \right)_{T,\mu} = \frac{z\, e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}\lambda}}}{1 - \xi z e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}\lambda}}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}\lambda} - \mu)} - \xi}$$

Es gilt für freie Quantengase also die gleiche Beziehung $\boxed{PV = \frac{2}{d} U}$ wie für klassische Gase im Hochtemperatur-Limes.

16.12.10

Es folgt für Fermionen:

$$\left(\frac{\partial P_{el}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{2}{d} c_{V,N}^{el} \xrightarrow{T \to 0} \frac{4\pi^2}{3d} \nu(\varepsilon_F) k_B^2 T$$

Für die Zustandsdichte an der Fermikante $\nu(\varepsilon_F)$ gilt ferner $\nu(\varepsilon_F) = \frac{N_{el}\, d}{4 \varepsilon_F}$. Insgesamt erhalten wir

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \langle \gamma_\mu \rangle_g c_{V,N}^{ph} + \frac{2}{d} c_{V,N}^{el}$$

$$\sim k_B N \left[d^2 \langle \gamma_\mu \rangle_g \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^d \Gamma(d+2) \zeta(d+1) + \frac{\pi^2}{3} z \frac{T}{T_F} \right],$$

wobei $T_F = \varepsilon_F / k_B$ die Fermi-Temperatur angibt.

 Wegen $\Theta_D / T_F = \mathcal{O}(\sqrt{m_0/M})$ wird das Verhältnis der elektronischen und phononischen Beiträge also etwa durch $\left(\frac{m_0}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^{d-1}$ bestimmt.

Fall $d=1$: phononischer Beitrag wichtiger

$d=2$: elektronischer Beitrag überwiegt für $T < T^* \approx \sqrt{\frac{m_0}{M}}\,\Theta_D \sim$ wenige Kelvin

$d=3$: $T^* \approx \left(\frac{m_0}{M}\right)^{1/4}\Theta_D$, Elektronen dominieren also einen ausgedehnten Tieftemperatur-Bereich.

Als Vorfaktor enthält $\bar{\alpha}_N$ noch die Kompressibilität

$$\kappa_{T,N}^{-1} = -V\left[\left(\frac{\partial P_{el}}{\partial V}\right)_{T,N} + \underbrace{\left(\frac{\partial P_{ph}}{\partial V}\right)_{T,N}}_{\mathcal{O}(N k_B \Theta_D),\ \text{klein}}\right]$$

$$\approx -\frac{d+2}{d}\, z \cdot N\, \varepsilon_F,$$

die für Metalle stets durch den elektronischen Beitrag dominiert wird.