TRDNA SNOV
Gašper Štifter
28010074

Entropija elektronskega plina

1 NALOGA

Energijo in število stanj prostih elektronov v Fermijevem plinu, ki med sabo ne interagirajo, opišemo z integralom po vseh energijah:

$$E = \int d\epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) \epsilon \tag{1}$$

$$N = \int d\epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) \tag{2}$$

Podobno izpelji entropijo plina prostih elektronov, v obliki:

$$S = \int g(\epsilon) \mathcal{F}(f) d\epsilon, \tag{3}$$

kjer je $\mathcal{F}(f)$ funkcija Fermijeve funkcije $f(T, \mu)$.

2 REŠITEV

Pri izračunu energije sistema običajno dobimo energijo kot funkcijo:

$$E = E(S, V, N). \tag{4}$$

V našem primeru bomo uporabili namesto števila delcev N, kot spremenljivko kar kemijski potencial μ:

$$E = E(T, V, \mu) \tag{5}$$

Pretvorba iz ene oblike v drugo je relativno enostaven postopek. Za sistem s konstantnim številom delcev (npr. elektroni v kovini) izrazimo kemijski potencial iz enačbe:

$$N = \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon), \tag{6}$$

tako posledično dobimo identiteto:

$$E = E(T, V, \mu(T, V, N)) \equiv E(T, V, N). \tag{7}$$

Diferencial energije se termodinamsko zapiše kot:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \dots . \tag{8}$$

Ker smo pustili kemijski potencial μ kot spremenljivko je potrebno narediti Legendrovo transformacijo:

$$E' = E - \mu N \tag{9}$$

$$dE' = TdS - pdV - Nd\mu \tag{10}$$

V novi reprezentaciji se enačba (1) zato spremeni:

$$E' = \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) g(\epsilon)(\epsilon - \mu) \tag{11}$$

pri konstantnem volumnu in kemijskem potencialu, se diferencial entropije zreducira v:

$$dE' = TdS. \tag{12}$$

Diferencial entropije dS lahko zapišemo kot:

$$dS = \frac{1}{T} dE'. \tag{13}$$

Entropijo dobimo z integralom:

$$S(T, V, N) = \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T'} \frac{\partial E'(T', N, \mu)}{\partial T'} dT', \tag{14}$$

V enačbo(14) vstavimo energijo E' in dobimo:

$$S(T, V, N) = \int g(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left(\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T'} \frac{\partial f(T', \mu)}{\partial T'} dT' \right) d\epsilon. \tag{15}$$

Predelamo integral znotraj oklepajev v enačbi (15):

$$I = \int \frac{1}{T'} \frac{df(T')}{dT'} dT', \tag{16}$$

Ker je edina relevantna spremeljivka temperatura, spremenimo vse parcialne odvode s totalnimi odvodi, potrebno pa bo še popraviti predznak ali meje v integralu, kar storimo na koncu, tako preučimo zalogo vrednosti integrala I. Integral (16) se poenostavi v kolikor naredimo inverz funckije $f(T)$ in dobimo funkcijo $T = T(f)$:

$$I = \int \frac{1}{T(f)} df. \tag{17}$$

Iz definicije Fermi-Diracove funkcije:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}, \tag{18}$$

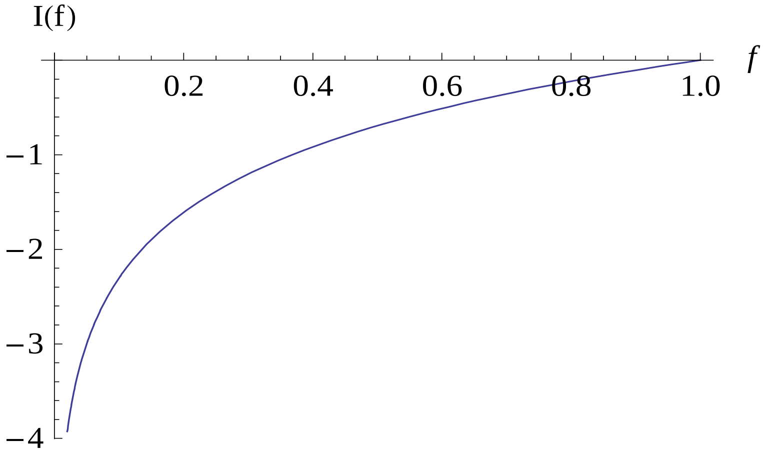
dobimo da je:

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\epsilon - \mu} \log \frac{1 - f}{f}. \tag{19}$$

Integral I preide v:

$$\begin{aligned} I &= \frac{k_B}{\epsilon - \mu} \int \log \frac{1 - f}{f} && (20) \\ &= \frac{k_B}{\epsilon - \mu} \left[f \log f + (1 - f) \log(1 - f) \right]. && (21) \end{aligned}$$

V zadnjem koraku smo uporabili standardno metodo za izračun primitivne funkcije. Zaloga vrednosti Fermijeve funkcije je po definiciji vedno na intervalu $(0,1]$. Integrala I pa je zato vedno negativen. Entropija mora biti po definiciji vedno pozitivna, zato je potrebno zamenjati



Slika 1: Zaloga vrednosti izraza I(f)

meje oziroma popraviti predznak v enačbi za entropijo, saj v nasprotnem primeru integriramo funkcijo, ki je negativna na celotnem definicijskem onmočju. Vstavimo rezultat (21) v enačbo (15) ter popravimo predznak enačbe in dobimo:

$$S(T,V,N) = -\int g(\epsilon)(\epsilon-\mu)\frac{k_B}{\epsilon-\mu}\left[f\log f+(1-f)\log(1-f)\right]d\epsilon \quad (22)$$

$$= -k_B\int g(\epsilon)(f\log f+(1-f)\log(1-f))d\epsilon. \quad (23)$$

Integrand je funkcija, ki je vedno negativna zato je potrebno popraviti predznak. Entropija se povečuje z višanjem temperature. Volumska odvisnost se nahaja v $g = g(\epsilon, V)$, temperatura in kemijski potencial pa se pojavita v Fermijevi funkciji $f(T,\mu)$. Po trejem zakonu termodinamike, mora biti entropija vedno pozitivna in nič pri temperaturi $T = 0$. Enačba za entropijo (23) izpolnjuje ta pogoja. Limita Fermijeve funkcije, ko gre $T \to 0$ je enaka 0, saj v prvem členu $\log f = 0$, v drugem pa je $(1-f) = 0$, tako da je integrand v vsakem primeru 0.