

12 Теплоемкость вырожденного электронного газа

Затруднения классической теории при описании теплоемкости твердых тел не исчерпывались решеточной частью этой теплоемкости. В классической теории электронной проводимости металлов (Друде, 1900; Лоренц, 1904) вклад в теплоемкость электронов, согласно теореме о равномерном распределении, сопоставим с решеточной теплоемкостью: $C_e^{\text{кл}} = (3/2)N_e k$ (для одновалентных металлов), т. е. суммарный вклад $C_V = 3Nk + C_e^{\text{кл}}$ превышает решеточную теплоемкость в 1,5 раза. Однако такой вклад экспериментально не был обнаружен ни при каких температурах. Эта "катастрофа" с электронной теплоемкостью металлов была устранена применением квантовой статистики – статистики Ферми – Дирака (Зоммерфельд, 1928).

12.1 Приближение свободных электронов

Первое приближение в теории металлов связано с представлением о делокализованных электронах, принадлежащих кристаллу в целом. В этом приближении металл рассматривается состоящим из ионных островов, каждый из которых имеет оболочку из сильно связанных электронов, и большого числа практически свободных электронов – электронный газ в "ящике". Насколько успешно теория свободных электронов может описывать реальные металлы? Реальные электроны в реальных металлах, конечно же, не являются свободными, поскольку взаимодействуют и друг с другом и с ионными островами за счет кулоновских сил. Но имеются следующие факторы, которые позволяют рассматривать валентные электроны как свободные: 1) в пределах большого объема заряды ионов в среднем компенсируют заряды электронов; 2) потенциал каждого электрона экранируется другими электронами, что существенно уменьшает область, в которой взаимодействие электронов необходимо учитывать; 3) нижняя энергетическая зона заполнена только частично – для одновалентных металлов при $T \rightarrow 0$ число электронов равно половине числа уровней этой зоны; энергия электрона зависит квадратично от волнового вектора: $\varepsilon = \gamma \vec{k}^2$ – по крайней мере вблизи края зоны; 4) в идеальном периодическом потенциале электроны не испытывают сопротивления при движении, рассеиваясь только

на примесях и неоднородностях решетки; влияние такого потенциала сводится к изменению инертных свойств электрона $m \rightarrow m^*$.

Будем считать такой электрон свободной частицей с (квази)импульсом $p = \hbar \vec{k}$ и энергией $\varepsilon = p^2/2m^*$, где $m^* = \hbar^2/2\gamma$ – эффективная масса электрона; γ – постоянная, зависящая от взаимодействия электрона с кристаллической решеткой. Вообще $m^* \neq m$, но мало отличается от m . Например, $m^*/m = 1,19$ для Li и $m^*/m \approx 1,0$ для Na. Приближение свободных электронов дает хорошие результаты для щелочных металлов и неплохие – для благородных.

Основываясь на концепции квазичастиц, Л. Ландау (1956) показал, что энергетический спектр электронной жидкости в металлах подобен спектру идеального ферми-газа – невзаимодействующих частиц со спином 1/2. Возбужденные состояния такой квантовой жидкости можно рассматривать как совокупность невзаимодействующих квазичастиц при условии, что эти состояния находятся вблизи основного, т. е. – при достаточно низких температурах.

12.2 Основное состояние идеального ферми-газа

Рассмотрим теперь термодинамические свойства идеальной ферми-системы, имея в виду газ невзаимодействующих ферми-квазичастиц – элементарных возбуждений электронной ферми-жидкости, в пределе сильного вырождения $\delta = n\Lambda^3/g_s \gg 1$ (где $g_s = 2$ для квазиэлектронов). Будем для краткости называть эти квазичастицы электронами.

В основном состоянии при $T = 0$ электроны заполняют, в силу принципа Паули, все уровни – от низшего до граничного ε_F , который называют уровнем Ферми (ему отвечает радиус p_F сферы в импульсном пространстве; все пространство с $p \leq p_F$ внутри ферми-сферы заполнено, а внешние состояния $p > p_F$ – свободны). Распределение Ферми – Дирака при $T = 0$ имеет вид ”ступеньки”:

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{p\sigma}) \equiv \begin{cases} 1, & \varepsilon_{p\sigma} \leq \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon_{p\sigma} > \varepsilon_F \end{cases} . \quad (1)$$

Ступенчатая функция Хевисайда $\theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ появляется при переходе к пределу $T \rightarrow 0$ в распределении Ферми – Дирака:

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{1}{\exp [(\varepsilon_{p\sigma} - \mu)/kT] + 1}.$$

Таким образом, химический потенциал при $T = 0$ определяет уровень Ферми – $\varepsilon_F \equiv \mu(n, T = 0)$.

Найдем значение ε_F для газа с заданной плотностью числа электронов:

$$\begin{aligned} n \equiv \frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{1}{V} \int_0^\infty \langle n(\varepsilon) \rangle D(\varepsilon) d\varepsilon = g_s \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \end{aligned} \quad (2)$$

откуда

$$\varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}. \quad (3)$$

Внутренняя энергия U_0 и давление такого абсолютно вырожденного газа, в отличие от бозе–системы, не равны нулю:

$$U_0 = \int_0^\infty \varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle D(\varepsilon) d\varepsilon = V \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} V n \varepsilon_F; \quad (4)$$

$$P_0 = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F. \quad (5)$$

12.3 Термодинамические свойства вырожденного ферми–газа

Условие сильного вырождения $\delta \gg 1$ можно записать в виде неравенства $T \ll T_F$, где $T_F = \varepsilon_F/k$ – температура вырождения ферми–газа. При низких температурах ”разморожена” лишь малая часть поступательных степеней свободы электронов: тепловое возбуждение затрагивает лишь узкий слой вблизи поверхности Ферми, т. е. ступенька Ферми ”размывается” и ширина области ”размытости” $\sim kT$. Оценим число электронов,

выходящих за пределы сферы Ферми:

$$\Delta N \simeq D(\varepsilon_F)kT = \frac{3}{2}nVkT/\varepsilon_F = \frac{3}{2}nV\frac{T}{T_F}.$$

Так как каждый из этих электронов имеет энергию, превышающую фермиевский фон на $\sim kT$, то

$$\Delta U = U(T \ll T_F) - U_0 \simeq \Delta NkT = \frac{3}{2}nV\frac{(kT)^2}{\varepsilon_F}, \quad (6)$$

поэтому теплоемкость электронного газа равна:

$$C_e \simeq 3\langle N \rangle k \frac{T}{T_F} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (7)$$

Этот результат и объясняет малость теплоемкости по сравнению с величиной, предсказанной классической теорией –

$$\frac{C_e}{C_e^{\text{кл}}} \simeq \frac{3\langle N \rangle k(T/T_F)}{3/2\langle N \rangle k} = 2\frac{T}{T_F}. \quad (8)$$

Для большинства металлов $T_F \sim 10^4 K$ и $C_e/C_e^{\text{кл}} \sim 10^{-2}$. Несмотря на малость значения электронной теплоемкости, ее можно отделить от решеточной $C \sim (T/\theta_D)^3$, при температурах, удовлетворяющих условию $T \ll \theta_D \ll T_F$.

Выполним теперь расчет теплоемкости более тщательно, используя метод Зоммерфельда приближенного вычисления интегралов вида

$$I = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1}, \quad (9)$$

где $g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$, $A\varepsilon^{3/2}$. Интегрируя (9) по частям, получим:

$$I = \beta \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \frac{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)]}{(\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1)^2} d\varepsilon = \beta \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle [1 - \langle n(\varepsilon) \rangle] d\varepsilon, \quad (10)$$

где

$$G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

При $T \ll T_F$ произведение $\langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)$ в (10) отлично от нуля только в очень узкой области $\delta\varepsilon \sim kT$, а $G(\varepsilon)$ мало меняется в этой области. Разложим $G(\varepsilon)$ в ряд по степеням $x = \varepsilon - \mu$:

$$G(x + \mu) = G(\mu) + x \left. \frac{dG}{dx} \right|_{x=0} + \frac{x^2}{2} \left. \frac{d^2G}{dx^2} \right|_{x=0} + \dots = \sum_{n \geq 0} \frac{x^n}{n!} G^{(n)}(\mu).$$

Тогда

$$I = \beta \int_{-\mu}^{\infty} G(x + \mu) \frac{e^{\beta x}}{(e^{\beta x} + 1)^2} dx = \sum_n \frac{G^{(n)}(\mu)}{\beta^n n!} \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt, \quad (11)$$

где $t = \beta x = \beta(\varepsilon - \mu)$. При низких температурах $\beta\mu \gg 1$, поэтому нижний предел интегрирования в (11), учитывая экспоненциальную сходимость, можно заменить на $-\infty$:

$$I \approx \sum_{n \geq 0} \frac{G^{(n)}(\mu)}{\beta^n n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt. \quad (12)$$

Поскольку подынтегральная функция является четной для четных n , то

$$I \approx 2 \sum_{n \geq 0} \frac{G^{(2n)}(\mu)}{\beta^{2n} (2n)!} \int_0^{\infty} \frac{t^{2n} e^t}{(e^t + 1)^2} dt = 2 \sum_{n \geq 0} \frac{G^{(2n)}(\mu)}{\beta^{2n} (2n)!} I_n, \quad (13)$$

где

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{t^{2n} e^t}{(e^t + 1)^2} dt. \quad (14)$$

Для $n = 0$

$$I_0 = \int_0^{\infty} \frac{t^{2n} e^t}{(e^t + 1)^2} dt = -\frac{1}{e^t + 1} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{2}.$$

Покажем, что I_n выражается через интеграл бозе-типа

$$I_n^B = \int_0^{\infty} \frac{t^n dt}{e^t - 1},$$

для чего вычислим разность $I_n^B - I_n^F$, где I_n^F – фермиевский интеграл:

$$\begin{aligned} I_n^F &= \int_0^\infty \frac{t^n dt}{e^t + 1}, \quad I_n^B - I_n^F = \int_0^\infty t^n \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{e^t + 1} \right) dt = 2 \int_0^\infty \frac{t^n dt}{e^{2t} - 1} = \\ &= \frac{2}{2^{n+1}} \int_0^\infty \frac{y^n dy}{e^y - 1} = \frac{1}{2^n} I_n^B. \end{aligned}$$

Отсюда

$$I_n^F = \left(1 - \frac{1}{2^n} \right) I_n^B. \quad (15)$$

Проинтегрировав (14) один раз по частям, с учетом (15) найдем:

$$I_n = 2n I_{2n-1}^F = 2n [1 - 2^{-(2n-1)}] I_{2n-1}^B, \quad (16)$$

а для интеграла бозе–типа ответ нам уже известен (см. лекцию 10) –

$$I_{2n-1}^B = \int_0^\infty \frac{t^{2n-1} dt}{e^t - 1} = \Gamma(2n) \zeta(2n).$$

Дзета–функцию Римана $\zeta(2n)$ можно выразить через числа Бернулли

$$B_{2n} = \frac{(-1)^{n-1} 2(2n)!}{(2\pi)^{2n}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{2n}} = \frac{(-1)^{n-1} 2(2n)!}{(2\pi)^{2n}} \zeta(2n),$$

тогда (16) есть

$$I_n = 2n \Gamma(2n) (1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n) = (2^{2n-1} - 1) (-1)^{n-1} \pi^{2n} B_{2n}. \quad (17)$$

В частности, $B_0 = 1$, $B_2 = \frac{1}{6}$, $B_4 = -\frac{1}{30}$. Подставляя (17) в (13), найдем:

$$\begin{aligned} I &\approx G(\mu) + 2 \sum_{n \geq 1} (1 - 2^{1-2n}) \frac{\zeta(2n)}{\beta^{2n} (2n)!} G^{(2n)}(\mu) = \\ &= G(\mu) + 2 \sum_{n \geq 1} (-1)^{n-1} (2^{2n-1} - 1) \frac{\pi^{2n} B_{2n}}{\beta^{2n} (2n)!} G^{(2n)}(\mu) = \\ &= \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{(\pi kT)^2}{6} g'(\mu) + \frac{7(\pi kT)^4}{360} g'''(\mu) + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Воспользуемся полученным разложением для вычисления химического потенциала электронного газа. В этом случае (9) есть

$$n = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad (19)$$

т. е. $g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$, $A = (4\pi/h^3)(2m)^{3/2}$, $g'(\mu) = (A/2)\mu^{-1/2}$, и

$$n = A \left[\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{(\pi kT)^2}{12} \mu^{-1/2} + \dots \right]. \quad (20)$$

Подставляя в (20) выражение для коэффициента $A = (3/2)n/\varepsilon_F^{3/2}$ из (2), получим уравнение для μ :

$$\mu \approx \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]^{-2/3}. \quad (21)$$

В нулевом приближении, пренебрегая вторым слагаемым ($kT \ll \mu$), получим уже известный результат $\mu^{(0)} = \varepsilon_F$, а следующее приближение найдем, подставив $\mu^{(0)}$ в правую часть (21):

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + o\left(\left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \right]. \quad (22)$$

Таким образом, мы получили выражение для химического потенциала в виде разложения по степеням малого параметра T/T_F .

Аналогично найдем выражение для внутренней энергии вырожденного электронного газа, полагая в (18) $g(\varepsilon) = A\varepsilon^{3/2}$, $g'(\mu) = (3A/2)\mu^{1/2}$:

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= A \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{3\pi^2}{12} (kT)^2 \mu^{1/2} + \dots = A \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] = \\ &= \frac{3n\mu^{5/2}}{5 \varepsilon_F^{3/2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Подставив в последнее μ/ε_F из (21) и μ из (22), получим:

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \frac{3}{5} n \frac{\varepsilon_F^{5/2}}{\varepsilon_F^{3/2}} \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] = \\ &= \frac{3}{5} n \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Ограничиваясь в (23) членами $\sim (kT/\varepsilon_F)^2$, имеем:

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{5}n\varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + o\left(\left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \right]. \quad (24)$$

Из последнего найдем теплоемкость:

$$C_e \approx \langle N \rangle k \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_F} = \langle N \rangle k \frac{\pi^2 T}{2 T_F}. \quad (25)$$

Этот результат лишь коэффициентом, приблизительно равным 1,5, отличается от качественной оценки (7).

Для щелочных металлов энергия Ферми – порядка нескольких электронвольт: $\varepsilon_F^{Li} = 4,72$ эВ, $\varepsilon_F^{Na} = 3,12$ эВ и $T_F^{Li} = 5,48 \cdot 10^4 K$, $T_F^{Na} = 3,62 \cdot 10^4 K$

(коэффициент пересчета шкалы эВ в шкалу К равен $1,16 \cdot 10^4 K/\text{эВ}$), поэтому даже для ”комнатных” температур параметр T/T_F мал, и электронный газ является вырожденным и практически не дает вклада в теплоемкость этих металлов. Результат (25) – большой успех квантовой статистики, объяснившей казавшиеся загадочными свойства металлов. Металл является наиболее распространенным объектом, который в нормальных условиях обнаруживает макроскопические квантовые свойства.

Давление электронного газа найдем, подставляя в (5) выражение для внутренней энергии (24):

$$P \approx \frac{2}{5}n\varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \sim n^{5/3} \sim \varepsilon_F^{5/2}. \quad (26)$$

Используя оценку плотности числа электронов в металлах $n \sim 10^{22} \text{см}^{-3}$, найдем, что давление электронного газа в нормальных условиях очень велико – $P \sim 10^4$ атм. Прочность металла в значительной степени определяется именно малой сжимаемостью вырожденного электронного газа

$$b_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{(\partial^2 P / \partial \mu^2)_T}{(\partial P / \partial \mu)_T^2} \simeq \frac{3}{5P} \sim 10^{-4} \text{ атм}^{-1}.$$