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 равнораспределении, сопоставим с решеточной теплоемкостью: $C_e^{\text{кл}} = (3/2)N_e k$ (для одновалентных металлов), т. е. суммарный вклад $\mathrm{C}_V = 3Nk + C_e^{\text{кл}}$ 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 остовов, 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 остовами 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 $T \to 0$ 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 $m \to m^*$.

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":

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

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

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

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:

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

откуда

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

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

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

$$P_0 = \frac{2}{3}\frac{U_0}{V} = \frac{2}{5}n\varepsilon_F. \tag{5}$$

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

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

поэтому теплоемкость электронного газа равна:

$$C_e \simeq 3\langle N\rangle k\frac{T}{T_F} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0. \tag{7}$$

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

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

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

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

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

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

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 $x = \varepsilon - \mu$:

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

Тогда

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

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 $-\infty$:

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

Поскольку подынтегральная функция является четной для четных n, то

$$I \approx 2\sum_{n\geq 0}\frac{G^{(2n)}(\mu)}{\beta^{2n}(2n)!}\int\limits_0^{\infty}\frac{t^{2n}e^t}{\left(e^t+1\right)^2}dt = 2\sum_{n\geq 0}\frac{G^{(2n)}(\mu)}{\beta^{2n}(2n)!}I_n, \qquad (13)$$

где

$$I_n = \int\limits_0^{\infty}\frac{t^{2n}e^t}{\left(e^t+1\right)^2}dt. \qquad (14)$$

Для $n = 0$

$$I_0 = \int\limits_0^{\infty}\frac{t^{2n}e^t}{\left(e^t+1\right)^2}dt = -\frac{1}{e^t+1}\Big|_0^{\infty} = \frac{1}{2}.$$

Покажем, что I_n выражается через интеграл бозе–типа

$$I_n^B = \int\limits_0^{\infty}\frac{t^n dt}{e^t-1},$$

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

$$I_n^F = \int\limits_0^\infty \frac{t^n dt}{e^t+1}, \quad I_n^B - I_n^F = \int\limits_0^\infty t^n \left(\frac{1}{e^t-1} - \frac{1}{e^t+1}\right) dt = 2\int\limits_0^\infty \frac{t^n dt}{e^{2t}-1} =$$

$$= \frac{2}{2^{n+1}} \int\limits_0^\infty \frac{y^n dy}{e^y - 1} = \frac{1}{2^n} I_n^B.$$

Отсюда

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

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

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

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

$$I_{2n-1}^B = \int\limits_0^\infty \frac{t^{2n-1}dt}{e^t - 1} = \Gamma(2n)\zeta(2n).$$

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

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

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

$$I \approx G(\mu) + 2\sum_{n\geq 1}(1 - 2^{1-2n})\frac{\zeta(2n)}{\beta^{2n}(2n)!} G^{(2n)}(\mu) =$$

$$= G(\mu) + 2\sum_{n\geq 1}(-1)^{n-1}(2^{2n-1} - 1)\frac{\pi^{2n}B_{2n}}{\beta^{2n}(2n)!} G^{(2n)}(\mu) =$$

$$= \int\limits_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{(\pi kT)^2}{6} g'(\mu) + \frac{7(\pi kT)^4}{360} g'''(\mu) + \ldots \tag{18}$$

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

$$n = \frac{1}{V}\int\limits_0^\infty \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}, \tag{19}$$

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

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

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

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

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):

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

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) $g(\varepsilon) = A\varepsilon^{3/2}$, $g'(\mu) = (3A/2)\mu^{1/2}$:

$$\frac{U}{V} = A\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{3\pi^2}{12}(kT)^2\mu^{1/2} + \ldots = A\frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \ldots\right] =$$

$$= \frac{3}{5}\frac{n\mu^{5/2}}{\varepsilon_F^{3/2}}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \ldots\right].$$

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

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

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

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

Из последнего найдем теплоемкость:

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

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 $1,16 \cdot 10^4 K$/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):

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

Используя оценку плотности числа электронов в металлах $n \sim 10^{22} см^{-3}$, 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

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