

Критерий малости энергии взаимодействия можно записать в виде

$$\frac{e^2}{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}} \ll \epsilon_{\text{макс}}.$$

Поскольку $\epsilon_{\text{макс}} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}$, то, производя несложные преобразования, получаем:

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{\rho^2 m}{h^2}\right)^3.$$

При большой плотности электронного газа отношение энергии взаимодействия к кинетической энергии может оказаться малым.

Поскольку кинетическая энергия газа растет с плотностью быстрее, чем потенциальная, мы приходим к парадоксальному на первый взгляд результату:

Для того, чтобы электронный газ можно было считать идеальным газом, его плотность должна быть достаточно велика.

§ 80. Электронный газ при низких температурах

Рассмотрим теперь свойства электронного газа при температурах, отличных от нуля, но являющихся еще достаточно низкими. Именно, предположим, что температура такова, что kT значительно меньше, чем максимальная энергия электронов при абсолютном нуле $\epsilon_{\text{макс}}$. В этом случае тепловое возбуждение электронного газа будет сравнительно незначительным. Это означает, что тепловое возбуждение может переводить электроны из энергетических состояний, заполненных при $T = 0$, только в близлежащие более высокие энергетические состояния. Ясно, например, что тепловое возбуждение недостаточно для того, чтобы поднять электрон с уровня энергии $\epsilon \ll \epsilon_{\text{макс}}$ на уровень энергии $\epsilon > \epsilon_{\text{макс}}$. Его хватает лишь на возбуждение электронов, находящихся на энергетических уровнях, лежащих в узком интервале порядка kT . Часть электронов с этих уровней оказывается переброшенной на уровни, лежащие выше уровня $\epsilon = \epsilon_{\text{макс}}$, но отстоящие от него не выше, чем kT .

На рис. 80 схематически изображено тепловое возбуждение при низкой температуре. Часть уровней, лежащих ниже $\epsilon_{\text{макс}}$, оказывается освобожденной чаще всего от одного из заполняющих их электронов; на уровнях, лежащих выше $\epsilon_{\text{макс}}$, появляются одиночные электроны. Функция распределения электронов по состояниям изменяется. Если при $T = 0$ она представлялась ломаной кривой (рис. 79), то при низкой, но отличной от нуля температуре она принимает вид, изображенный на рис. 81. Распределение при $T = 0$ показано на рис. 81 ломаной. Падение

кривой при $\epsilon < \epsilon_{\text{макс}}$ означает, что среднее число электронов на соответствующих уровнях оказывается меньшим единицы — электроны переходят на уровни, лежащие выше $\epsilon_{\text{макс}}$. Та область энергий, в которых среднее число электронов на каждом уровне оказывается меньшим единицы, но большим нуля, называется зоной размытости функции распределения. Из рис. 81

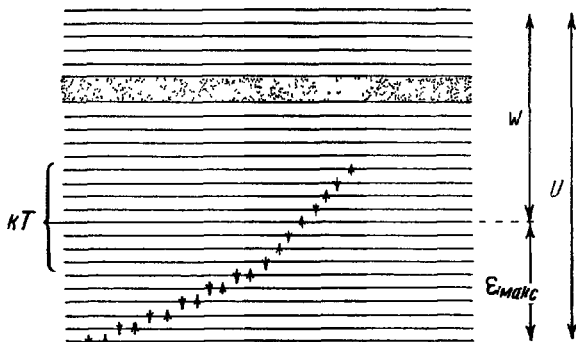


Рис. 80.

и сказанного выше ясно, что ширина зоны размытости по порядку величины равна kT . Число электронов, попадающих на уровни, лежащие выше $\epsilon_{\text{макс}}$, весьма мало по сравнению с полным числом электронов. Точно так же число электронов, находящихся на уровне энергии «без пары», составляет малую долю от полного числа электронов. Условие вырождения $kT \ll \epsilon_{\text{макс}}$ совпадает с условием вырождения газа Ферми.

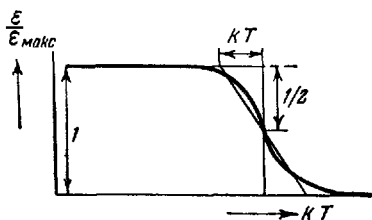


Рис. 81.

Мы ограничимся вычислением двух термодинамических величин: парциального потенциала и средней энергии в зависимости от температуры. Парциальный потенциал электронного газа обычно называют уровнем или поверхностью Ферми. Происхождение такой терминологии будет ясно из дальнейшего.

Для определения парциального потенциала воспользуемся условием нормирования. Именно на основании (79,1) можем написать

$$N = 2 \cdot 2\pi \left(\frac{2m}{h^3} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{V \bar{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (80,1)$$

Средняя энергия электронного газа дается формулой

$$E = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \int_0^{\infty} \frac{\epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1}. \quad (80,2)$$

Интегралы, входящие в формулы (80,1) и (80,2), в общем виде не берутся. Для вычисления их при низких температурах воспользуемся следующим приемом. Пусть

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} \quad (80,3)$$

и

$$I = \int_0^{\infty} f \epsilon^n d\epsilon, \quad n > 0.$$

Интегрируя по частям, получаем:

$$I = f \frac{\epsilon^{n+1}}{n+1} \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{(n+1)} \int_0^{\infty} \epsilon^{n+1} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (80,4)$$

При подстановке пределов первое слагаемое обращается, очевидно, в нуль. Функция $\left| \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right|$ изображена на рис. 82. Мы видим, что она является четной функцией своего аргумента и имеет столь резкий максимум при $\epsilon = \mu$, что ее можно считать одним из представлений δ -функции. Введем новую переменную

$$x = \frac{\epsilon - \mu}{kT}.$$

Тогда

$$I = - \frac{1}{(n+1)} \int_{-\frac{\mu}{kT}}^{\infty} (\mu + kTx)^{n+1} \frac{\partial f}{\partial x} dx.$$

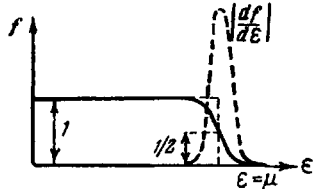


Рис. 82.

Поскольку мы рассматриваем область низких температур, нижний предел можно заменить на минус бесконечность:

$$I = - \frac{1}{(n+1)} \int_{-\infty}^{\infty} (\mu + kTx)^{n+1} \frac{\partial f}{\partial x} dx.$$

В той области изменения x , в которой $\frac{\partial f}{\partial x}$ имеет значение, отличное от нуля, т. е. при $\epsilon \approx \mu$, величина x весьма мала. Поэтому первый множитель в подынтегральном выражении

можно разложить в ряд и ограничиться первыми членами разложения. При больших x , когда этого делать нельзя, подынтегральное выражение обращается в нуль за счет множителя $\frac{\partial f}{\partial x}$, который ничтожно мал всюду, кроме $x = 0$. Таким образом:

$$I \approx -\frac{1}{(n+1)} \int_{-\infty}^{\infty} \mu^{n+1} \left[1 + (n+1) \frac{kTx}{\mu} + \frac{(n+1)n}{2} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 x^2 + \dots \right] \frac{\partial f}{\partial x} dx. \quad (80,5)$$

Поскольку $\frac{\partial f}{\partial x}$ — четная функция, имеем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx = 0,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx \neq 0.$$

Поэтому

$$I = -\frac{1}{(n+1)} \mu^{n+1} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{n(n+1)}{2} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx + \dots \right]. \quad (80,6)$$

Легко видеть, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial x} dx = f \Big|_{-\infty}^{\infty} = -1.$$

Второй интеграл в (80,6) вычислен в приложении IV. Он равен $-\pi^2/3$. Окончательно имеем:

$$I = \frac{\mu^{(n+1)}}{n+1} \left[1 + \frac{(n+1)n}{6} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (80,7)$$

Отброшенные члены пропорциональны более высоким степеням отношения kT/μ .

Возвращаясь к условию нормирования, в котором $n = \frac{1}{2}$, имеем:

$$N = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \int_0^{\infty} \frac{e^{1/2} de}{e \frac{kT}{\mu} + 1} \approx$$

$$\approx 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} V \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (80,8)$$

При $T = 0$ второй член в (80,8) обращается в нуль и

$$N = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \mu_{T=0}^{3/2} V. \quad (80,9)$$

Сравнивая (80,9) с (79,3), находим, что

$$\mu_{T=0} = \mu_0 = \epsilon_{\text{макс}}. \quad (80,10)$$

Парциальный потенциал электронного газа при абсолютном нуле оказывается равным максимальной энергии электрона при абсолютном нуле.

При температурах, близких к абсолютному нулю, (80,8) можно решить относительно μ по методу последовательных приближений. В малом втором члене в (80,8) μ можно заменить на $\mu_0 = \epsilon_{\text{макс}}$. Тогда имеем:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{(kT)^2}{\mu_0^2} \right]. \quad (80,11)$$

Аналогично для средней энергии электронного газа ($n = \frac{3}{2}$) находим:

$$E \approx 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} \mu^{3/2} (kT)^2 \right). \quad (80,12)$$

Подставляя значение μ из (80,11) в (80,12) и пренебрегая высшими степенями отношения kT/μ , получаем:

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_{\text{макс}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_{\text{макс}}} \right)^2 \right]. \quad (80,13)$$

Из (80,9) или (80,10) можно видеть, что условия вырождения $kT \ll \epsilon_{\text{макс}}$ и (72,16) совершенно идентичны. Поэтому электронный газ является вырожденным при температурах $T < \frac{\epsilon_{\text{макс}}}{k}$.

Из (80,13) можно найти теплоемкость электронного газа

$$C_V = \frac{Nk\pi^2}{2} \frac{kT}{\epsilon_{\text{макс}}}. \quad (80,14)$$

Теплоемкость электронного газа оказывается линейной функцией температуры и обращается в нуль при $T = 0$. Коэффициент пропорциональности содержит только известные величины — универсальные постоянные и плотность электронного газа N/V . Мы увидим в ч. VI, что для простых металлов, например меди и серебра, атомы которых имеют один валентный, слабо связанный электрон, число свободных электронов, приходящихся на атом, можно считать равным единице. Тогда, например, для меди теоретическое выражение электронной теплоемкости имеет вид

$$C_V = 0,9 \cdot 10^{-4} NkT. \quad (80,15)$$

Таким образом, теплоемкость электронного газа в согласии с опытными данными весьма мала и при нормальной температуре составляет неизмеримо малую долю теплоемкости кристаллической решетки.

Теплоемкость решетки при температурах ниже характеристической температуры быстро убывает и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, как куб температуры. Теплоемкость электронного газа также стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, но гораздо медленнее, как первая степень температуры. Отношение теплоемкости электронного газа к теплоемкости решетки равно

$$\frac{C_V^{\text{эл}}}{C_V^{\text{реш}}} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{kT}{\epsilon_{\text{макс}}} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3.$$

Для меди $\epsilon_{\text{макс}} = 5 \text{ эв}$, характеристическая температура $\theta = 335^\circ \text{ К}$, так что

$$\frac{C_V^{\text{эл}}}{C_V^{\text{реш}}} = 0,02 \frac{T}{7 \cdot 10^4} \left(\frac{335}{T}\right)^3.$$

Отношение теплоемкостей оказывается порядка единицы при $T = 3,3^\circ \text{ К}$. При еще более низких температурах теплоемкости электронов оказываются больше теплоемкости решетки.

Точные измерения теплоемкости подтвердили правильность теоретических формул. Так у меди, для которой измерения особенно точны, теплоемкость при низких температурах оказалась слагающейся из двух членов, один из которых очень точно совпадал с теоретической формулой для теплоемкости решетки. Второй член с точностью до 2% совпадает с теоретической формулой (80,14). При температурах ниже 3° К электронная теплоемкость больше теплоемкости решетки и укладывается на теоретическую кривую.

В заключение вычислим число электронов в зоне размытости распределения Ферми, которым удобно пользоваться для наглядной интерпретации ряда формул в дальнейшем.

Число электронов в зоне размытости или число непарных электронов мы будем именовать также числом эффективных электронов $n_{\text{эфф}}$. Именно они могут изменять свое состояние под влиянием внешних воздействий. Поэтому эффективные электроны обуславливают теплоемкость электронного газа, его электропроводность (см. следующий параграф) и т. п.

Значение $n_{\text{эфф}}$ может быть найдено из следующих соображений. Вероятность нахождения электрона в данном состоянии с энергией ϵ пропорциональна значению функции распределения f . Вероятность того, что оно не заполнено, равна $(1 - f)$. Поскольку в одном состоянии могут находиться только электроны с антипараллельными спинами, произведение вероятно-

стей $f(1-f)$ представляет вероятность того, что в состоянии с энергией ε находится один электрон и не находится второй электрон с антипараллельным спином. Иначе говоря, $f(1-f)$ представляет вероятность того, что состояние с энергией ε будет заполнено только одним электроном. Полное число таких состояний или, что то же самое, полное число непарных электронов, равно интегралу от произведения $f(1-f)$ на число состояний $d\Omega$ с данной энергией, причем интеграл берется по всем значениям энергии:

$$n_{\text{эфф}} = 2 \int_0^{\infty} f(1-f) d\Omega = \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} f(1-f) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (80,16)$$

В сильно вырожденном газе $\mu \gg kT$, так что

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \approx 1, \quad (1-f) \approx e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}.$$

При $\varepsilon - \mu \gg kT$ подынтегральное выражение экспоненциально убывает. Поэтому, вместо того чтобы интегрировать до бесконечно больших значений энергии, можно ограничиться интегрированием до значений $\varepsilon \approx \mu$. Тогда

$$n_{\text{эфф}} \approx \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\mu} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Поскольку экспоненциальный множитель быстро убывает, можно вынести медленно изменяющийся множитель $\sqrt{\varepsilon}$ за знак интеграла, взяв его значение на верхнем пределе. Это дает:

$$\int_0^{\mu} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \approx \sqrt{\mu} \int_0^{\mu} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} d\varepsilon = kT \sqrt{\mu} \left(1 - e^{-\frac{\mu}{kT}}\right) \approx \approx kT \sqrt{\mu} \approx kT \sqrt{\mu_0},$$

поскольку $\mu \gg kT$, откуда

$$n_{\text{эфф}} \approx \frac{4\pi (2m)^{3/2} kT \sqrt{\mu_0}}{h^3}. \quad (80,17)$$

С помощью формул (79,3) и (79,10) $n_{\text{эфф}}$ можно представить в виде

$$n_{\text{эфф}} = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{kT}{\varepsilon_{\text{макс}}}. \quad (80,18)$$

Таким образом, $n_{\text{эфф}}$ составляет (с точностью до числового коэффициента) малую долю до полного числа электронов в 1 см^3 , равную приближенно $kT/\varepsilon_{\text{макс}}$.

По порядку величины теплоемкость электронного газа с помощью $n_{\text{эфф}}$ можно представить в виде

$$C_V^{\text{эл}} \sim \frac{3}{2} k n_{\text{эфф}}, \quad (80,19)$$

где $\frac{3}{2} k$ — классическое значение теплоемкости.

Формула (80,19) показывает, что свойства электронного газа можно приближенно трактовать следующим образом: в газе имеется $n_{\text{эфф}}$ эффективных частиц, могущих изменять свое состояние и принимать подводимую извне энергию. Каждая из них обладает обычными классическими свойствами и, в частности, на долю каждой из них приходится обычное значение теплоемкости. Мы вернемся еще к обсуждению статистических свойств квантовых частиц в ч. VI.