

Тема 2. Электронный газ в металле

П.1. Связанные и свободные электроны.

П.2. Анализ движения свободных электронов в металлах.

П.3. Теплоемкость электронного газа и металла.

П.1. Связанные и свободные электроны.

Проблема: Как ведут себя электроны в веществе?

Известно: В любом веществе их очень много, т.к. оно состоит из атомов (молекул), а в состав каждого атома входят электроны, которые находятся вблизи ядра и взаимодействуют с его электростатическим полем.

В веществе атомы взаимодействуют друг с другом, следовательно, каждый атом испытывает воздействие и может изменяться.

В некоторых случаях, например, в металлах, взаимодействие атомов настолько сильное, что оно приводит к обобществлению внешних электронов – примерно по одному на каждый атом.

Обобществление или «коллективизация» есть явление, когда некоторые электроны становятся общими и могут перемещаться по всему куску вещества.

Оставшиеся атомы металла превращаются в ионы.

П.2. Анализ движения свободных электронов в металлах.

Классическая модель – электроны не сталкиваются между собой, но взаимодействуют с ионами кристаллической решетки (грубо – сталкиваются). Эту модель исследовали ранее.

Квантовая модель системы свободных электронов называется «электронный ферми-газ».

Распределение Ферми-Дирака для чисел заполнения мы уже получили выше:

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}.$$

μ - константа для данного вещества, называемая химический потенциал.

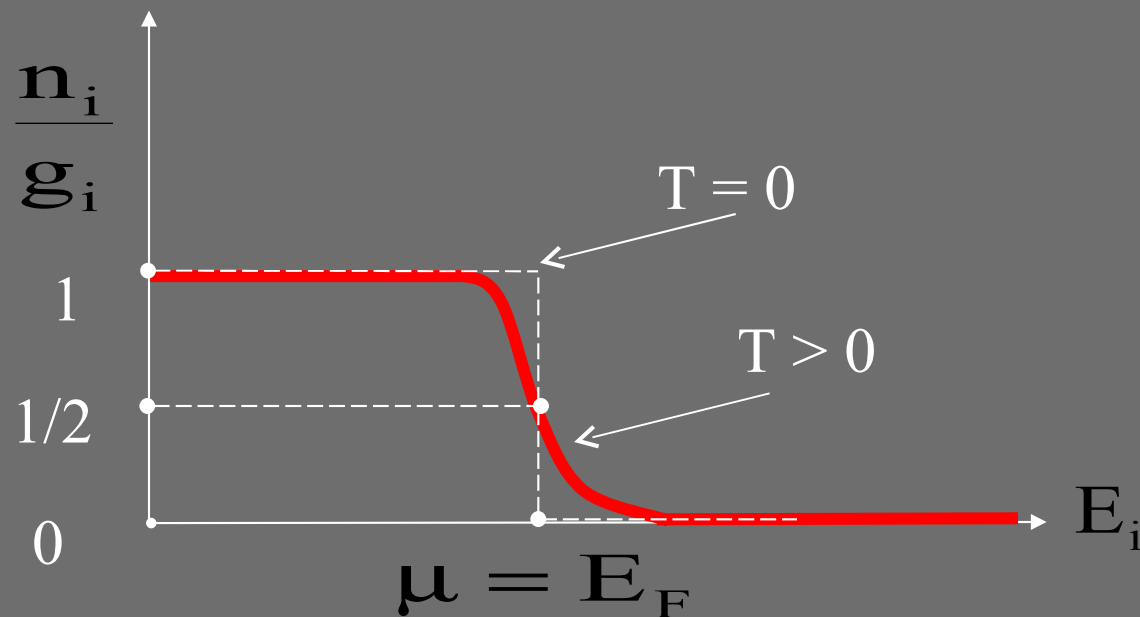
ВЫВОДЫ

1. Предположим $E_i < \mu$, тогда показатель степени «e» - отрицательный, т.к. $E_i - \mu < 0$. Пусть $T \rightarrow 0$, тогда $e^{-\infty} = 0$, т.е. при этом $n_i/g_i = 1$ и состояния заполнены полностью.

2. Предположим $E_i > \mu$, тогда показатель степени «e» - положительный, т.к. $E_i - \mu > 0$. Пусть $T \rightarrow 0$, тогда $e^{\infty} = \infty$, т.е. при этом $n_i/g_i = 0$ и состояния не заполнены (пусты).

3. При $T > 0$ – ступенька размывается.

ГРАФИЧЕСКИ



Энергия Ферми есть максимальная энергия которой могут обладать свободные электроны в металле при $T = 0$.

ТЕСТ

Из расчетов с учетом распределения Ферми для чисел заполнения получается следующее выражение для химического потенциала, имеющее вид ряда:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right], \quad \text{где} \quad \mu_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

m_e – масса электрона;

N – количество свободных электронов в объеме V ;

N/V – количество свободных электронов в единице объема (концентрация n).

Следствие: При не очень больших температурах, когда $kT \ll \mu_0$, получаем $\mu \approx \mu_0 = \text{const}$.

$$E_F \approx \mu_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Энергию можно связать с температурой, используя

$$E_F = k \cdot T_F \Rightarrow T_F = \frac{E_F}{k}.$$

Пример: Cu (медь) $\rightarrow T_F = 80000^\circ\text{K}$.

Для сравнения $T_{\text{пл}} = 1200^\circ\text{K}$.

Для металлов при ненулевой температуре энергия Ферми есть энергия, при которой вероятность заполнения состояния с такой энергией равна одной второй.

ТЕСТ

П.3. Теплоемкость электронного газа и металла.

Проблема: Каков вклад электронного газа в теплоемкость металла?

Известно: Металл – двухкомпонентная система, включающая ионную решетку и электронный газ.

Решение с помощью моделей классической физики:

Молярная теплоемкость решетки: $C_{\mu} = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{m=\mu} = \frac{i}{2} R,$

где U – внутренняя энергия; i – число степеней свободы, причем

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вр}} + 2n_{\text{кол}}.$$

n – количество независимых движений.

Ионы решетки

Электронный газ
(идеальный)

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{ПОСТ}} = 0 \\ n_{\text{ВР}} = 0 \\ n_{\text{КОЛ}} = 3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} i_{\text{РЕШ}} = 6 \\ C_{\mu.\text{РЕШ}} = 3R. \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{ПОСТ}} = 3 \\ n_{\text{ВР}} = 0 \\ n_{\text{КОЛ}} = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} i_{\text{ЭЛ}} = 3 \\ C_{\mu.\text{ЭЛ}} = \frac{3}{2}R. \end{array}$$

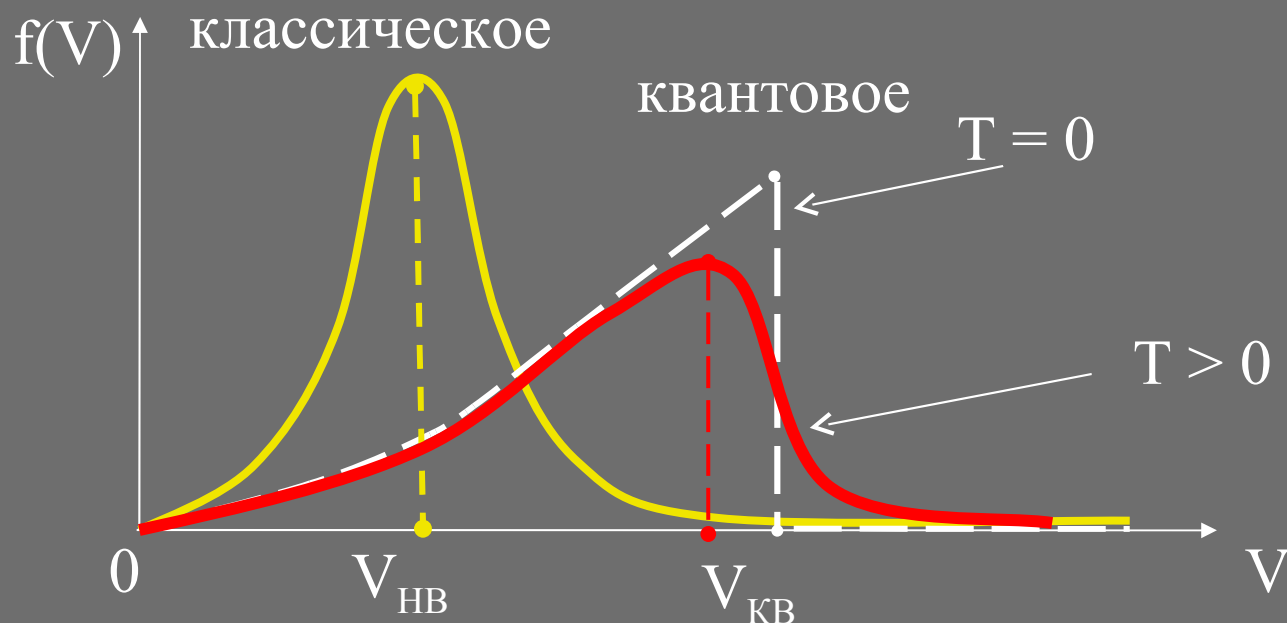
Суммарная теплоемкость: $C_{\mu.\text{мет}} = (3+1,5)R = 4,5R$.

Экспериментально: $C_{\mu.\text{мет}} = 3R$.

Вывод: Электронный газ не принимает энергию, которая сообщается металлу.

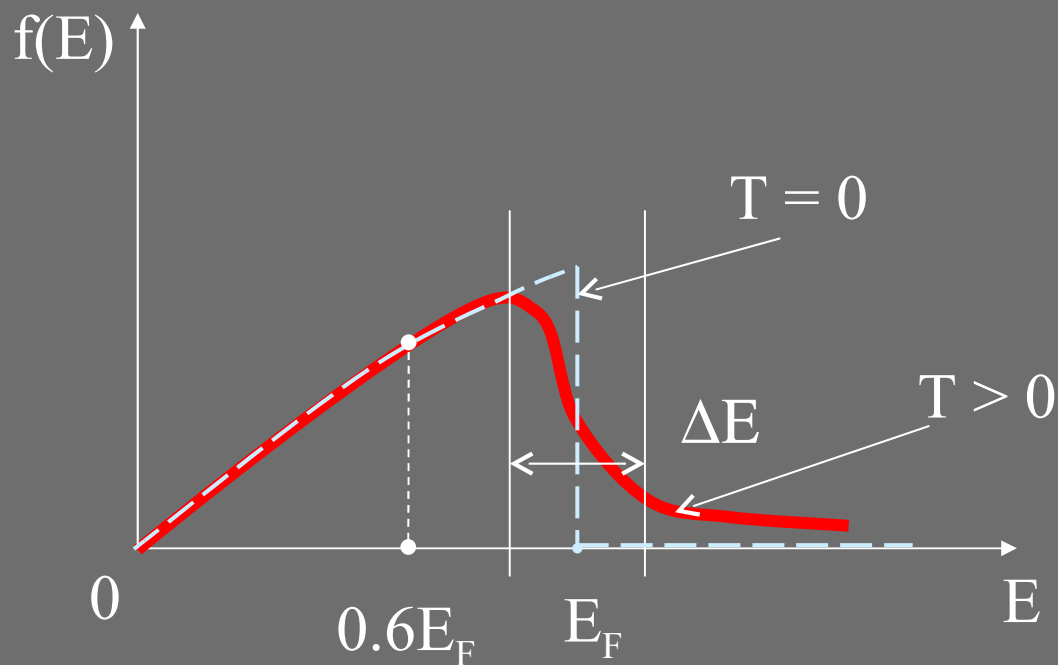
ТЕСТ

Сравним классическое и квантовое распределение электронов по скоростям.



Максимум для распределения Максвелла наблюдается при наивероятнейшей скорости $V_{\text{НВ}}$, а для распределения Ферми при значительно более высокой скорости $V_{\text{КВ}}$.

Теперь исследуем распределение электронов по энергиям, которое предсказывает квантовая модель:



Средняя энергия имеет величину $0,6 E_F$ при температуре, стремящейся к 0 К .

Рассмотрим, как она меняется с увеличением температуры.

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right].$$

Найдем теплоемкость электронного ферми газа:

$$\begin{aligned} C_{\mu, \text{эл}} &= \left. \frac{dU}{dT} \right|_{\mu} = \\ &= \frac{d}{dT} (N_A \cdot \langle E \rangle) = N_A \mu_0 \frac{3}{5} \frac{5\pi^2}{12} \frac{d}{dT} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{kT}{\mu_0} R. \end{aligned}$$

ТЕСТ

Отношение теплоемкостей двух компонент металла равно

$$\frac{C_{\mu \text{ .эл.}}}{C_{\mu \text{ .реш.}}} = \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{kT}{\mu_0} \approx \frac{kT}{\mu} = \frac{T}{T_F} \ll 1.$$

Теоретически мы подтвердили экспериментальный факт и выяснили, что теплоемкость электронного газа составляет примерно 0.001 от теплоемкости кристаллической решетки.

ТЕСТ