Электроны в металлах

Одномерный электронный газ

Рассмотрим одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками. Волновые функции соответствующие им энергии в таком ящике, как известно, есть:

$$\Psi_n(\mathrm{x}) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin k_n x \tag{1}$$

$$k_n = \frac{np}{l} \tag{2}$$

$$p_n = \mathbf{h} k_n \tag{3}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\mathbf{h}^2 k_n^2}{2m} = \frac{\mathbf{h}^2 p^2}{2ml^2} n^2 \tag{4}$$

где n- целое положительное число, n=1, 2, 3, ……., обозначающее номер уровня. Пусть мы имеем N электронов. Для простоты будем считать число электронов четным. Вследствие принципа Паули на каждом уровне будут сидеть по два электрона с противоположными спинами. Таким образом, у нас будет заполнено ν=N/2 уровней. Последний заполненный уровень мы назовем уровнем Ферми. Энергия этого уровня называется энергией Ферми:

$$E_f = \frac{\mathbf{h}^2 p^2}{2ml^2} n^2 = \frac{\mathbf{h}^2 p^2}{8ml^2} N^2 \tag{5а}$$

Можно также определить и импульс Ферми

$$p_f = \mathbf{h} k_f = \frac{\mathbf{h} p}{2l} N \tag{5б}$$

Посчитаем теперь полную энергию этой системы. Очевидно, что

$$E_{tot} = 2\sum_{n=1}^{n} E_n = 2\frac{\mathbf{h}^2 p^2}{2ml^2} \sum_{n=1}^{n} n^2 \tag{6}$$

Для вычисления этой суммы воспользуемся известной формулой

$$\sum_{n=1}^{n} n^2 = \frac{n}{6}\left(2n^2 + 3n + 1\right) \approx \frac{n^3}{3} \tag{7}$$

Последнее приближение связано с тем, что в металле число электронов чрезвычайно велико, порядка числа Авогадро. Поэтому для полной энергии окончательно получим

$$E_{tot} = 2\frac{\mathbf{h}^2 p^2}{2ml^2}\frac{n^3}{3} = \frac{\mathbf{h}^2 p^2}{8ml^2}\frac{N^3}{3} = \frac{NE_f}{3} \tag{8}$$

Плотность уровней,

Вычисление интегральных характеристик типа (8) с помощью формул суммирования типа (7) не очень удобен. Более универсальный подход состоит во введении понятия *плотности уровней*. Пусть нас интересует число уровней Δn в интервале энергий от E до E+ΔE.

$$\Delta n = n(E + \Delta E) - n(E) = n(E) + \frac{dn}{dE}\Delta E - n(E) = \frac{dn}{dE}\Delta E \tag{9}$$

Величина dn/dE в (9) называется плотностью уровней и обозначается g(E): $g(E) = \frac{dn}{dE}$. Эта величина показывает число уровней на единичный интервал энергии. Обратная величина $[g(E)]^{-1} = \frac{dE}{dn}$ есть расстояние между соседними уровнями.

Вычислим плотность состояний для одномерного электронного газа. Из (4) имеем

$$n = \left(\frac{2ml^2}{\mathbf{h}^2 p^2} \right)^{1/2} \sqrt{E} \tag{10}$$

Откуда получим

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \left(\frac{2ml^2}{\mathbf{h}^2 p^2} \right)^{1/2} \frac{1}{2\sqrt{E}} \tag{11а}$$

С помощью (5а) последнее выражение можно записать в следующем виде

$$g(E) = \frac{N}{4\sqrt{E_f}} \frac{1}{\sqrt{E}} \tag{11б}$$

Перейдем теперь к вычислению полной энергии с помощью g(E). Поскольку N велико, то сумму в (6) можно заменить интегралом:

$$E_{tot} = 2\sum_{n=1}^{n} E_n = 2\int_0^n E(n)dn = 2\int_0^{E_f} E\frac{dn}{dE}dE \tag{12а}$$

Подставив (11б) в (12а), получим

$$E_{tot} = 2\int_0^{E_f} E\frac{dn}{dE}dE = 2\int_0^{E_f} Eg(E)dE = \frac{N}{2\sqrt{E_f}} \int_0^{E_f} \sqrt{E}dE = \frac{NE_f}{3} \tag{12б}$$

что совпадает с (8).

С помощью величины g(E) можно вычислять различные величины. Например, полное число частиц

$$N = 2\int_0^{E_f} g(E)dE = \frac{N}{2\sqrt{E_f}} \int_0^{E_f} \frac{dE}{\sqrt{E}} = N \tag{13}$$

или число уровней в заданном интервале энергий

$$\Delta n = \int_{E_1}^{E_2} g(E)dE \tag{14}$$

или энергию в заданном диапазоне

$$\Delta E = \int_{E_1}^{E_2} Eg(E)dE \tag{15}$$

Электронный газ в трех измерениях

Здесь мы рассмотрим частицу, заключенную в трехмерный потенциальный ящик в виде куба со стороной *l*. Волновые функции электрона в таком ящике есть

$$\Psi_{n_1,n_2,n_3}(\mathrm{x,y,z}) = \left(\frac{2}{l}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_1 p}{l}x\right) \sin\left(\frac{n_2 p}{l}y\right) \sin\left(\frac{n_3 p}{l}z\right) \tag{16}$$

$$E = \frac{\mathbf{h}^2 p^2}{2ml^2} n^2 \tag{17}$$

где

$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \tag{18}$$

В трехмерном пространстве с осями n_x, n_y, n_z каждый уровень дается дискретной точкой с целочисленными координатами n_1, n_2, n_3. Когда эти числа достаточно велики, можно перейти к непрерывному пределу. В этом случае число состояний $\nu(n)$, не превышающих величину n, дается объемом сферы в этом пространстве, с радиусом равным n. С учетом того, что числа n_1, n_2, n_3 всегда положительны, мы должны ограничиться одной восьмой объема этой сферы. Таким образом:

$$n(n) = 2\frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}n^3 \tag{19}$$

Множитель 2 в этом выражении обусловлен принципом Паули: на каждой орбитали может находиться не более двух электронов.
Выразив в (19) n через энергию E (17), получим

$$n(E) = \frac{8\pi}{3}V\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}E^{3/2} \tag{20}$$

где $V=l^3$-объем системы.
Энергия Ферми определяется приравниванием (20) к полному числу частиц N:

$$N = \frac{8\pi}{3}V\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}E_f^{3/2} \tag{21}$$

откуда

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{22}$$

Таким образом, энергия Ферми зависит от плотности свободных электронов N/V.
Скорость на поверхности Ферми вычисляется обычным образом:

$$\mathrm{v}_f = \sqrt{\frac{2E_f}{m}} = \frac{\hbar}{m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{22a}$$

Число свободных электронов

Число свободных электронов равно числу атомов умноженное на число валентных электронов в атоме. Число валентных электронов совпадает с порядковым номером столбца в таблице Менделеева. Число атомов вычисляется по следующей формуле

$$N_{at} = \frac{m}{M}N_A \tag{23}$$

где m- масса образца, M- молярный вес, N_A- число Авогадро.
Поделив обе части (23) на объем образца, получим

$$\frac{N_{at}}{V} = \frac{m}{MV}N_A = \frac{\rho}{M}N_A \tag{24}$$

где ρ- удельный вес материала.
Таким образом, плотность свободных электронов есть

$$\frac{N}{V} = \nu_V\frac{\rho}{M}N_A \tag{25}$$

Где ν_V- число валентных электронов в атоме.

Пример. Вычислить энергию Ферми и скорость электронов на границе Ферми для меди Плотность ρ меди равна 8930 кг/м^3, молярный вес M=64 г/моль.
Решение. У меди 1 валентный электрон. Плотность электронов вычисляем по формуле (25) при $\nu_V=1$:

$$\frac{N}{V}=\frac{8930\ kg/m^3\times 6.0\times 10^{23}}{64\times 10^{-3}\ kg/mole}=8.37\times 10^{28}\ m^{-3}=8.37\times 10^{22}\ cm^{-3}$$

Энергия Ферми

$$E_f=\frac{1.05^2\times 10^{-68}\,Js}{2\times 9\times 10^{-31}\ kg}\left(3p^2\times 8.37\times 10^{28}m^{-3}\right)^{2/3}$$

$$=1.11\times 10^{-18}J=\frac{1.11\times 10^{-18}J}{1.6\times 10^{-19}J/eV}=6.93\,eV$$

Скорость электронов на границе Ферми

$$\mathrm{v}_f=\sqrt{\frac{2E_f}{m}}=\sqrt{\frac{2\times 1.11\times 10^{-18}J}{9\times 10^{-31}kg}}=1.57\times 10^6 m/s$$

Плотность состояний

В трехмерном случае плотность состояний имеет тот же смысл, что и в одномерном, и вычисляется из (20) по формуле

$$g(E)=\frac{dn(E)}{dE}=4pV\frac{(2m)^{3/2}}{(2p\mathbf{h})^3}E^{1/2} \tag{26а}$$

Эту формулу удобно записать, так, чтобы в нее явно входила энергия Ферми

$$g(E)=\frac{3}{2}\frac{N}{E_f^{3/2}}\sqrt{E} \tag{26б}$$

Вычисление полной энергии

$$E_{tot}=\int_0^{E_f}Eg(E)dE=\frac{3}{2}\frac{N}{E_f^{3/2}}\int_0^{E_f}E^{3/2}dE=\frac{3}{5}NE_f \tag{27}$$