

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Я.И. ФРЕНКЕЛЯ

Теорема вириала и некоторые свойства
электронного газа в металлах

Б.В. Васильев, В.Л. Любошиц

Обсуждается статус теоремы вириала в классической и квантовой механике, дан вывод основных вириальных соотношений. Рассмотрена модель электронного ферми-газа в металле, явно учитывающая следствия теоремы вириала для устойчивой системы электронов и ионов, взаимодействующих по закону Кулона. В рамках этой модели получены формулы для полной энергии и химического потенциала электронов проводимости в недеформированном и деформированном металлах. На этой основе проведены оценки равновесной концентрации электронов и ионов, работы выхода электрона из металла, вклада коллективизированных электронов в модуль объемной упругости металла. Показано, что при неоднородных деформациях металлического тела внутри него возникнет электрическое поле, пропорциональное градиенту объемной деформации, а также объемный заряд, который компенсируется противоположным по знаку поверхностным зарядом.

PACS numbers: 71.45, 72.15.E

1. Введение

Как известно, в рамках электронной теории металлов электроны проводимости рассматриваются как вырожденный ферми-газ, находящийся внутри потенциальной ямы, создаваемой полем ионов. Электроны и ионы в металле взаимодействуют по закону Кулона и образуют устойчивую квантовую систему, в определенном смысле аналогичную отдельному атому или молекуле¹.

Для устойчивых классических и квантовых систем справедлива так называемая "теорема вириала", впервые установленная Клаузиусом свыше 120 лет тому назад (см., например, [2–4]). Эта теорема вытекает из самых общих принципов классической и квантовой механики. В частности, если частицы взаимодействуют по закону Кулона, то согласно теореме вириала выполняется равенство

$$2\bar{T} = -\bar{U}, \quad (1)$$

где \bar{T} — средняя кинетическая энергия частиц, \bar{U} — средняя потенциальная энергия.

В настоящей работе теорема вириала применяется

для описания ряда свойств электронного газа в металле. Теорема вириала позволяет просто оценить равновесную концентрацию электронов и ионов, работу выхода электрона из металла, вклад коллективизированных электронов в модуль объемной упругости (сжимаемости) металла.

Учет кулоновского взаимодействия приводит к существенному переопределению химического потенциала электронного газа в недеформированных и деформированных металлах.

2. Теорема вириала в классической
и квантовой механике

Рассмотрим систему взаимодействующих частиц, совершающих движение в ограниченной области пространства. Суммарная кинетическая энергия частиц

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}. \quad (2)$$

Перепишем формулу (2) в виде

$$T = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{p}_i \mathbf{r}_i - \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i. \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{F}_i = d\mathbf{p}_i/dt$ — сила, действующая на i -ю частицу.

Усредним теперь равенство (3) по очень большому промежутку времени. Так как импульсы и координаты частиц при финитном движении ограничены, имеем:

$$\overline{\frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{p}_i \mathbf{r}_i} = 0. \quad (4)$$

¹ Эту аналогию отметил Френкель в книге [1].

Б.В.Васильев. Институт физико-технических проблем, 141980, Дубна, Московская обл., а/я 39

В.Л.Любошиц. Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Московская обл.

E-mail: vasiliev@iptp.cntc.dubna.su

Факс: (09621) 65082

Статья поступила 28 января 1994 г.

В результате мы приходим к теореме вириала

$$2\bar{T} = -\sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i. \quad (5)$$

Правую часть формулы (5) принято называть "вириалом" системы (от латинского слова "vires" — силы) [2]².

Если система консервативна, то

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (6)$$

где $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ — потенциальная энергия взаимодействия. Подставляя (6) в (5), получаем

$$2\bar{T} = \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (7)$$

Рассмотрим важный случай, когда внешние силы отсутствуют, а потенциал $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ складывается из парных потенциалов $\varphi(r_{ik})$, зависящих только от расстояния между частицами ($r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$). Тогда

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \sum \varphi_{ik}(r_{ik}), \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{k(\neq i)} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k}{r_{ik}} \frac{d\varphi_{ik}(r_{ik})}{dr_{ik}}, \quad (9)$$

и формула (7) переписывается в виде

$$2\bar{T} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \sum r_{ik} \frac{d\varphi_{ik}(r_{ik})}{dr_{ik}}. \quad (10)$$

Если парные потенциалы $\varphi_{ik} \sim r_{ik}^n$, то

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \sum r_{ik} \frac{d\varphi_{ik}(r_{ik})}{dr_{ik}} = \frac{1}{2} n \sum_{i \neq k} \sum \varphi_{ik}(r_{ik}). \quad (11)$$

Тогда с учетом (8) мы получаем простую связь между средней кинетической энергией \bar{T} и средней потенциальной энергией \bar{U} :

$$2\bar{T} = n\bar{U}. \quad (12)$$

Если частицы взаимодействуют по закону Кулона ($n = -1$), то справедлив результат (1). В рамках квантовой механики исходное равенство (3) по-прежнему имеет место, но его следует уже рассматривать как соотношение между операторами. С точки зрения квантовомеханических представлений финитному движению отвечают стационарные состояния многочастичной системы в дискретном спектре энергий. Известно, что в стационарном состоянии среднее значение оператора, являющегося производной по времени, равно нулю. Это означает, что теорема вириала сохраняет смысл и в квантовой механике:

$$2\langle \hat{T} \rangle = \sum_i \left\langle \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) \right\rangle. \quad (13)$$

Здесь символ $\langle \dots \rangle$ означает квантовомеханическое среднее,

$$\hat{T} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$$

— оператор кинетической энергии. Если частицы взаимодействуют по закону Кулона, то

$$2\langle T \rangle = -\langle U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle. \quad (14)$$

При этом полная энергия стационарного состояния равна средней кинетической энергии, взятой с обратным знаком:

$$E = -\langle T \rangle. \quad (15)$$

Поскольку все атомные и молекулярные системы (включая твердое тело!) состоят из частиц, взаимодействующих по закону Кулона, для них должны быть справедливы соотношения (14)–(15). Подчеркнем, что источником обменной энергии, обеспечивающей химическую связь, является также кулоновское взаимодействие. В соответствии с этим в формуле (14) под $\langle T \rangle$ следует понимать среднюю кинетическую энергию всех электронов и ядер, а величина $\langle U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle$ включает также обменную энергию, обусловленную антисимметризацией волновой функции тождественных электронов. В частности, в соответствии с (15) энергия диссоциации молекулы водорода равна среднему значению суммы кинетических энергий двух электронов и двух протонов (в системе отсчета, где центр масс молекулы покоится).

Подчеркнем, что теорема вириала (см. формулы (7), (10), (14), (15)) остается в силе и при переходе к сложным макроскопическим системам — в этом случае следует провести дополнительное усреднение по статистическому ансамблю. В дальнейшем независимо от характера усреднения мы будем для обозначения средних величин использовать верхнюю черту.

До сих пор мы считали, что на систему не действуют внешние силы, и, в частности, отсутствует внешнее давление. Предположим теперь, что давление $P \neq 0$; при этом суммарная внешняя сила по-прежнему равна нулю, иначе движение системы не было бы финитным. Формула (5) справедлива и в этих условиях — в правую часть (17) следует добавить вириал "стенок". Мы должны написать

$$2\bar{T} = \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) + P \oint_S \mathbf{r}_i d\mathbf{S}. \quad (16)$$

Здесь $d\mathbf{f} = -P d\mathbf{S}$ — сила, действующая на элемент замкнутой поверхности S , ограничивающей объем тела V , $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$, где \mathbf{n} — единичный вектор вдоль направления внешней нормали к поверхности S .

Согласно теореме Гаусса

$$\oint_S \mathbf{r} d\mathbf{S} = \int_V \text{div } \mathbf{r} dV = 3V. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (16), получаем уравнение состояния

$$PV = \frac{2}{3} \bar{T} - \frac{1}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (18)$$

² Иногда "вириалом" называют величину $\sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i$ (т.е. правую часть (5) без знака "минус") [5] или половину этой величины.

Если потенциальная энергия имеет структуру (7) с $\varphi_{ik} \sim r_{ik}^n$, то [4]

$$PV = \frac{2}{3} \bar{T} - \frac{n}{3} \bar{U}, \quad (19)$$

или

$$PV = -\frac{nE}{3} + \frac{n+2}{3} \bar{T}, \quad (20)$$

где $E = \bar{T} + \bar{U}$ — полная энергия системы. В случае кулоновского взаимодействия ($n = -1$) формулы (19)–(20) дают

$$PV = \frac{2\bar{T} + \bar{U}}{3} = \frac{E + \bar{T}}{3}. \quad (21)$$

Следовательно, при отсутствии давления

$$E + \bar{T} = 0$$

в полном соответствии с (15).

Соотношение (16) нетрудно обобщить на случай произвольных неоднородных деформаций, возникающих под воздействием объемных и поверхностных внешних сил. При этом вириальная формула принимает вид

$$2\bar{T} = \overline{\sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)} - \int_V \mathbf{f} \mathbf{r} dV - \oint_S \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 t_{\alpha\beta} dS_{\beta} x_{\alpha}. \quad (22)$$

Здесь $t_{\alpha\beta}$ — элементы тензора напряжений [5], \mathbf{f} — внешняя сила, действующая на единицу объема, второй член в правой части формулы (22) описывает "вириал" внешних объемных сил, а третий член — "вириал" поверхностных сил. Применяя теорему Гаусса, мы можем написать

$$-\oint_S \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 t_{\alpha\beta} dS_{\beta} x_{\alpha} = -\int_V \left(\sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} x_{\alpha} \right) dV - \int_V \left(\sum_{\alpha=1}^3 t_{\alpha\alpha} \right) dV. \quad (23)$$

В то же время в условиях равновесия выполняется равенство

$$\mathbf{f}_{\alpha} = -\sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}}, \quad (24)$$

так что

$$\mathbf{f} \mathbf{r} = -\sum_{\beta=1}^3 \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} x_{\beta}. \quad (25)$$

Подставляя (23) и (25) в (22), находим

$$2\bar{T} = \overline{\sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)} - \int_V \left(\sum_{\alpha=1}^3 t_{\alpha\alpha} \right) dV. \quad (26)$$

При однородных деформациях всестороннего сжатия, когда $t_{\alpha\beta} = -PS_{\alpha\beta}$, формула (26) переходит в (16).

3. Теорема вириала и энергия электронного газа в металлах. Условие равновесия

При отсутствии внешнего давления средняя кинетическая и средняя потенциальная энергии электронов и ионов в металле должны быть связаны соотношением (1). Таким образом,

$$2(\bar{T}_e + \bar{T}_i) = -\bar{U}, \quad (27)$$

где \bar{T}_e — средняя кинетическая энергия электронов, \bar{T}_i — средняя кинетическая энергия ионов, \bar{U} — средняя потенциальная энергия.

С учетом внешнего давления, приводящего к деформации всестороннего сжатия или растяжения, в соответствии с формулами (21) имеем

$$\frac{2(\bar{T}_e + \bar{T}_i) + \bar{U}}{V} = 3P. \quad (28)$$

Равенство (28) сохраняет смысл и при неоднородных деформациях, если величины T/V и U/V заменить на соответствующие локальные плотности кинетической и потенциальной энергий³.

Следует подчеркнуть, что строго говоря, исходное уравнение (1) относится к полной замкнутой системе всех электронов и ядер металла, взаимодействующих по закону Кулона. Однако в первом приближении мы можем подсистемы свободных и связанных электронов рассматривать независимо и в соответствии с этим применить теорему вириала для кулоновского взаимодействия *отдельно* к движению электронов проводимости и заряженных ионов и к внутреннему движению связанных электронов и ядер (часть связанных электронов коллективизирована соседними ионами, что обеспечивает решеточную связь).

Нас в дальнейшем будут интересовать только свойства газа электронов проводимости. Существенно, что ввиду большой массы ионов их кинетической энергией можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией электронов. При $\bar{T}_i \ll \bar{T}_e$ формула (3) дает

$$2\bar{T}_e + \bar{U} = 3P_e V, \quad (29)$$

где P_e — парциальное давление электронного газа. Соотношение (29), очевидно, определяет уравнение состояния электронного газа в металле.

Будем, как это обычно принято, считать, что электроны проводимости находятся внутри некоторой эффективной потенциальной ямы. В рамках такой модели в условиях вырождения, т.е. при температурах, существенно меньших 10^4 – 10^5 К, средняя кинетическая энергия электронов описывается известной формулой

$$\bar{T}_e = \frac{3}{5} N z E_F, \quad (30)$$

где N — число ионов, z — заряд иона, E_F — энергия Ферми.

При этом

³ При произвольных деформациях следует также произвести замену $3P \rightarrow -(t_{xx} + t_{yy} + t_{zz})$, где t_{ii} — диагональные элементы тензора напряжений (см. формулу (26)).

$$E_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} (nz)^{2/3}, \quad (31)$$

где $n = N/V$ — концентрация ионов, nz — концентрация электронов, m — масса электрона.

Мы хотим обратить внимание на то, что с учетом теоремы вириала потенциальная энергия системы свободных электронов и ионов и эффективная глубина потенциальной ямы для одного электрона не могут быть произвольными: они должны быть однозначно связаны со средней кинетической энергией электронов и пропорциональны энергии Ферми E_F .

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Потенциальная энергия системы электронов и ионов складывается из кулоновского взаимодействия электронов друг с другом (включая обменную энергию), кулоновского взаимодействия ионов и электронов и кулоновского взаимодействия ионов друг с другом. Вычисления показывают, что в рассматриваемом случае средняя потенциальная энергия имеет вид [6]

$$\bar{U} = -C(z)e^2(Nz)(nz)^{1/3}, \quad (32)$$

где $C(z)$ — коэффициент порядка единицы, зависящий от структуры решетки, e — заряд электрона. Следовательно, полная энергия электронов и ионов дается формулой

$$E = \bar{T}_e + \bar{U} = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} (nz)^{2/3} Nz - C(z)Nze^2(nz)^{1/3}. \quad (33)$$

Заметим, что полная энергия (33) не зависит от температуры и совпадает со свободной энергией F .

Убедимся в том, что зависимость средней потенциальной энергии от концентрации ионов

$$\bar{U} \sim n^{1/3}$$

является строгим следствием теоремы вириала для кулоновского взаимодействия. Представим величину \bar{U} в общей форме

$$\bar{U} = N\varphi(n), \quad (34)$$

отвечающей требованию аддитивности. Согласно (29)

$$P_e = P_0 + \frac{1}{3}n\varphi(n), \quad P_0 = \frac{2}{3V}\bar{T}_e. \quad (35)$$

Здесь P_0 — давление, связанное с кинетической энергией электронов, P_e — суммарное давление электронного газа. С другой стороны, с учетом независимости полной энергии от температуры давление можно определить по формуле

$$P_e = -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad (36)$$

что дает

$$P_e = P_0 + n^2 \frac{d\varphi(n)}{dn}, \quad n = \frac{N}{V}. \quad (37)$$

Сравнивая (35) и (37), приходим к уравнению

$$\varphi(n) = 3n \frac{d\varphi(n)}{dn}. \quad (38)$$

Отсюда

$$\varphi(n) = \text{const} \cdot n^{1/3}$$

в полном соответствии с формулой (32).

Согласно теореме вириала при отсутствии внешнего давления средняя потенциальная энергия электронов и ионов совпадает с удвоенной средней кинетической энергией электронов проводимости, взятой с отрицательным знаком:

$$\bar{U} = -2(\bar{T}_e + \bar{T}_i) \cong -2\bar{T}_e.$$

С учетом (30) находим

$$\bar{U} = -\frac{6}{5}NzE_F, \quad (39)$$

$$E = \bar{T}_e + \bar{U} = -\frac{3}{5}NzE_F. \quad (40)$$

Для реальных металлов соотношения (39) и (40) являются хорошим приближением при условии, что внешнее давление $P \ll 10^{10}$ Па.

С помощью теоремы вириала можно найти величину равновесной концентрации ионов n_0 в недеформированном металле, т.е. при нулевом внешнем давлении. Действительно, согласно формулам (30)–(32), при устойчивом равновесии системы электронов и ионов выполняется равенство

$$\frac{6}{5}(3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} (n_0z)^{2/3} = C(z)e^2(n_0z)^{1/3}. \quad (41)$$

Отсюда

$$n_0 = \frac{125}{243\pi^4} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 C^3(z) \frac{1}{z}, \quad (42)$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

или

$$n_0 \cong 3,5 C^3(z) \frac{1}{z} 10^{22} \text{ см}^{-3}.$$

Этот результат согласуется по порядку величины с реальными значениями плотности металлов. Заметим, что сходные оценки проводились Френкелем в рамках "двухатомной модели" твердого тела [1].

Обозначим $E_F^{(0)}$ энергию Ферми при равновесной концентрации ионов $n = n_0$. Согласно формулам (30)–(31), при отличном от нуля внешнем давлении, приводящем к деформации сжатия ($P > 0, n > n_0$) или растяжения ($P < 0, n < n_0$) средняя кинетическая энергия электронного газа составляет

$$\bar{T}_e = \frac{3}{5}NzE_F^{(0)} \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3}. \quad (43)$$

Учитывая, что согласно (32), $\bar{U} \sim n^{1/3}$, а при $n = n_0$ должно выполняться равенство $\bar{U} = -2\bar{T}_e$, легко получить следующие формулы для средней потенциальной энергии и полной энергии электронов и ионов в дефор-

мированном металле:

$$\bar{U} = -\frac{6}{5} N z E_F^{(0)} \left(\frac{n}{n_0} \right)^{1/3}, \quad (44)$$

$$E = -\frac{3}{5} N z E_F^{(0)} \left[2 \left(\frac{n}{n_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2/3} \right]. \quad (45)$$

Ясно, что при $n = n_0$

$$\frac{dE}{dn} = 0, \quad \frac{d^2E}{dn^2} = \frac{2}{15} N z \frac{E_F^{(0)}}{n_0^2} > 0. \quad (46)$$

Мы видим, что, как и следовало ожидать, в равновесном состоянии, которое задается теоремой вириала, полная энергия E минимальна, что обеспечивает устойчивость связи между электронами и ионами.

4. Химический потенциал электронов в металле и работа выхода

Обозначим число электронов в металле

$$N_e = N z = n V z \quad (47)$$

и перепишем формулу (45) в виде

$$E = -\frac{3}{5} N_e E_F^{(0)} \left[2 \left(\frac{N_e}{z V n_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{N_e}{z V n_0} \right)^{2/3} \right]. \quad (48)$$

Как уже говорилось, в рассматриваемом приближении полная энергия E совпадает со свободной энергией. Пользуясь общим определением химического потенциала (см., например, [5]), легко получить на основе (48) явное выражение для химического потенциала электронов в металле:

$$\mu_e = \left(\frac{\partial F}{\partial N_e} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_V = E_F^{(0)} \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^{2/3} - \frac{8}{5} \left(\frac{n}{n_0} \right)^{1/3} \right]. \quad (49)$$

К формуле (49) приводит также непосредственное вычисление термодинамического потенциала металла в расчете на один электрон. Действительно, с учетом соотношения (28) термодинамический потенциал является линейной комбинацией полной и потенциальной энергии:

$$\Phi = F + P V = E + P V = \frac{5}{3} E - \frac{1}{3} \bar{U}. \quad (50)$$

Если подставить в правую часть соотношения (50) выражения (45) и (44) и разделить результат на число электронов $N z$, мы придем к равенству (49).

При $n \approx n_0$ химический потенциал электронов в металле равен

$$\mu_e = -\frac{3}{5} E_F^{(0)}. \quad (51)$$

Как мы видим, химический потенциал μ_e является отрицательным по отношению к вакууму. Положительная величина

$$W = -\mu_e = \frac{3}{5} E_F^{(0)} \quad (52)$$

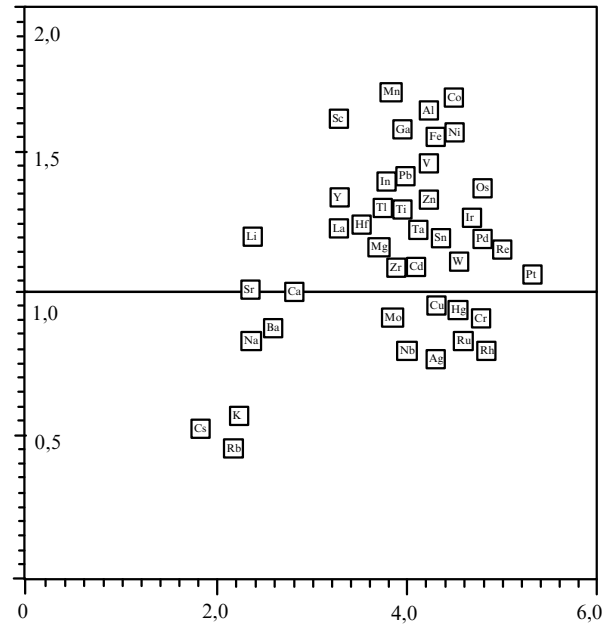


Рис. 1 Рассчитанная по формуле (52) работа выхода, отнесенная к наблюдаемому на опыте значению работы выхода для различных металлов. По оси ординат — значение $3E_F/5W_{\text{exp}}$, по оси абсцисс — экспериментальное значение работы выхода W_{exp} в электрон-вольтах.

имеет смысл "работы выхода", которую необходимо затратить, чтобы разорвать связь электрона с ионами и удалить электрон из металла в вакуум. Таким образом, в обсуждаемой нами модели электронного газа работа выхода электрона из металла составляет $3/5$ от энергии Ферми. Конечно, здесь не учитываются поверхностные эффекты, которые могут заметно влиять на работу выхода.

Заметим, что вклад кинетической энергии электронного газа в химический потенциал равен энергии Ферми. Представим химический потенциал электрона в виде [7]

$$\mu_e = -W = E_F^{(0)} + u.$$

Здесь u — эффективный самосогласованный потенциал для одного электрона. С учетом (51) глубина потенциальной ямы, в которой находится электрон металла, составляет

$$u = -\frac{8}{5} E_F^{(0)}. \quad (53)$$

Величина $\varphi = u/e$ определяет скачок электростатического потенциала при переходе через двойной слой на границе вакуум–металл.

С помощью формулы (31) для энергии Ферми и соотношений (52) и (53) легко выразить работу выхода и глубину потенциальной ямы через плотность металла ρ и массовое число элемента:

$$W = 15,6 \left(\frac{\rho z}{A} \right)^{2/3}, \quad (54)$$

$$u = -41,6 \left(\frac{\rho z}{A} \right)^{2/3}. \quad (55)$$

Здесь W и u задаются в эВ, ρ — в г см⁻³.

Для ряда металлов таких, как Ca, Sr, Cu и Hg, имеется почти точное совпадение между экспериментально наблюдаемыми значениями работы выхода и результатом расчета по формуле (54). Для других металлов согласие хуже, но отношение W_{th}/W_{exp} не выходит за пределы 0,5–1,75 (рис.1).

Заметим теперь, что величина z , входящая в формулы (31), (54), (55), определяет число электронов проводимости в расчете на одно ядро. Принято считать, что z совпадает с валентностью элемента. Однако один и тот же элемент может иметь несколько валентностей, и вопрос о числе коллективизированных электронов не является однозначным. Ионы в металле могут иметь разные заряды, в частности, среди них могут быть и нейтральные атомы. Поэтому вместо z будем рассматривать некоторую эффективную "валентность" \tilde{z} , которая не обязательно является целым числом. Кроме того, следует ввести поправку на конечный объем иона, недоступный для коллективизированных электронов в силу принципа Паули. С учетом конечного объема иона энергия Ферми пропорциональна $\tilde{n}^{2/3}$, где

$$\tilde{n} = n(1 - v_0 n)^{-1} = \frac{N}{V - v_0 N}, \quad (56)$$

v_0 — характерный объем иона⁴. В результате формулы для работы выхода и глубины потенциальной ямы переписываются в виде

$$W = 15,6 \left(\frac{\rho}{A} \frac{\tilde{z}}{1 - v_0 n} \right)^{2/3} \text{ эВ}, \quad (57)$$

$$U = -41,6 \left(\frac{\rho}{A} \frac{\tilde{z}}{1 - v_0 n} \right)^{2/3} \text{ эВ}. \quad (58)$$

5. Упругие свойства металлов

Найдем теперь вклад электронов проводимости в модуль объемной упругости (сжимаемости) металла. По определению, модуль объемной упругости

$$K_e = -V \frac{dP_e}{dV} = n_e \frac{dP_e}{dn_e} = n \frac{dP_e}{dn}. \quad (59)$$

Здесь P_e — давление, n_e и $n = n_e/z$ — концентрации электронов и ионов соответственно. Комбинируя формулы (29), (43) и (44), получаем выражение для давления электронного газа

$$P_e = \frac{2}{5} z n E_F^{(0)} \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^{2/3} - \left(\frac{n}{n_0} \right)^{1/3} \right]. \quad (60)$$

Отсюда

$$K_e = \frac{2}{5} z n E_F^{(0)} \left[\frac{5}{3} \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2/3} - \frac{4}{3} \left(\frac{n}{n_0} \right)^{1/3} \right]. \quad (61)$$

⁴ При $v_0 \neq 0$ формула (42) определяет концентрацию \tilde{n}_0 , а "истинная" равновесная концентрация ионов дается формулой

$$n_0 = \frac{\tilde{n}_0}{1 + v_0 \tilde{n}_0}.$$

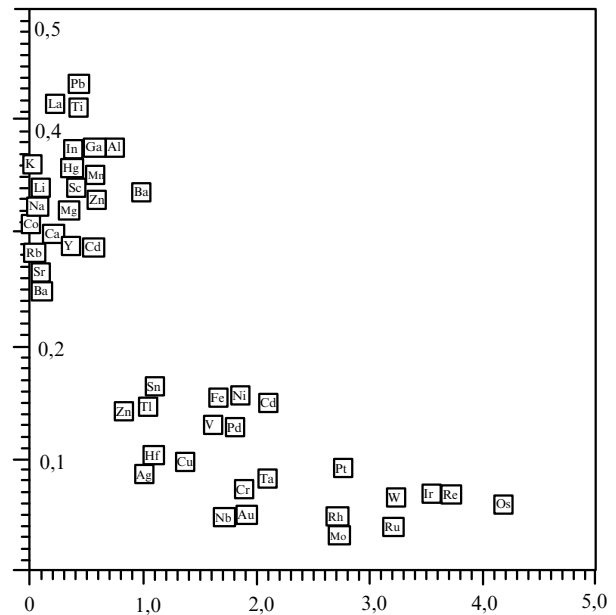


Рис. 2 Рассчитанное по формуле (63) значение модуля всестороннего сжатия, отнесенное к наблюдаемому на опыте модулю всестороннего сжатия для различных металлов. По оси ординат — значение $2zn_0W_{exp}/9K_{exp}$, по оси абсцисс — экспериментальное значение модуля всестороннего сжатия K_{exp} в 10^{12} дин $см^{-2}$

Как уже отмечалось, равновесная концентрация ионов n_0 отвечает нулевому давлению. Согласно (61) в условиях равновесия (при $n = n_0$) модуль объемной упругости электронного газа в металле описывается формулой

$$K_e = \frac{2}{15} z n_0 E_F^{(0)} \quad (62)$$

и связан с работой выхода, которая определяется выражением (28), простым соотношением

$$K_e = \frac{2}{9} z n_0 W. \quad (63)$$

Учтем теперь поправку на конечный объем атома. В этом случае формула для давления примет вид

$$P_e = \frac{2}{5} z \tilde{n} E_F^{(0)} \left(\frac{\tilde{n}_0}{n_0} \right)^{2/3} \left[\left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{n}_0} \right)^{2/3} - \left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{n}_0} \right)^{1/3} \right], \quad (64)$$

где $E_F^{(0)}$ — по-прежнему энергия Ферми при равновесной концентрации $n = n_0$,

$$\tilde{n} = \frac{n}{1 - v_0 n}, \quad \tilde{n}_0 = \frac{n_0}{1 - v_0 n_0}. \quad (65)$$

Учитывая, что

$$\frac{d\tilde{n}}{dn} = \frac{1}{(1 - v_0 n)^2}, \quad (66)$$

получаем

$$K_e = \frac{2}{5} z n_0 E_F^{(0)} (1 - v_0 n_0)^{-8/3}, \quad (67)$$

т.е. результат (62) умножается на коэффициент

$$\beta = (1 - v_0 n_0)^{-8/3} > 1. \quad (68)$$

Заметим, что ввиду (31) модуль объемной упругости $K_e \sim z^{5/3}$. Если роль z играет эффективная валентность \tilde{z} , то $K_e \sim \tilde{z}^{5/3}$. При этом соотношение между модулем объемной упругости и работой выхода принимает вид

$$K_e = \frac{2}{9} n_0 \tilde{z} W (1 - v_0 n_0)^{-2}. \quad (69)$$

Расчет модуля объемной упругости металлов без учета поправки на конечный объем (равенство (63)) дает заниженные результаты для всех металлов. Следует заметить при этом, что существуют две группы металлов (рис.2).

Металлы, входящие в одну группу, например, благородные металлы, металлы платиновой группы и переходные металлы обладают жесткой ионной решеткой, и для них рассчитанная без учета поправки на конечный объем упругость электронного газа оказывается примерно на порядок ниже экспериментально наблюдаемой упругости металла. По-видимому, в этом случае определяющий вклад в коэффициент объемной упругости металла дает решетка, т.е. обменная связь между соседними ионами за счет перекрывания волновых функций не "свободных", частично коллективизированных электронов; вклад же электронов проводимости не превышает 10%.

Для другой группы металлов, в которую входят, например щелочные и щелочно-земельные, сжимаемость, рассчитанная без учета поправки на конечный объем, дает значение, заниженное только в 2–3 раза по сравнению с экспериментом (см. рис.2). Во всяком случае, упругие свойства металлов нельзя полностью объяснить в рамках рассматриваемой здесь модели электронного газа без учета дополнительных факторов.

6. Электростатические явления при неоднородных деформациях металлов

При неоднородных деформациях концентрации электронов и ионов, а следовательно, и химический потенциал μ_e , рассматриваемый как функция концентрации, зависят от координат. В то же время в условиях термодинамического равновесия полный, так называемый электро-химический потенциал электронов должен быть постоянным. Это приводит, как будет показано ниже, к возникновению объемного заряда внутри металла. В силу условия электронейтральности объемный заряд должен компенсироваться поверхностным зарядом, сосредоточенным в тонком слое, толщина которого равна дебаевскому радиусу экранирования в вырожденной плазме. Поверхностный и объемный заряды создают электрическое поле как внутри, так и вне неоднородно деформированного металла⁵.

Рассмотрим подробнее электростатические явления при неоднородных деформациях металлов, используя явное выражение для химического потенциала электронов, следующее из теоремы вириала.

Обозначим $\varphi(\mathbf{r})$ дополнительный электростатический потенциал. Условие постоянства электрохимического потенциала дает⁶

$$\mu_e(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r}) = \text{const}, \quad (70)$$

где $e = -|e|$ — заряд электрона, а химический потенциал с учетом относительной малости объемного заряда описывается формулой (25), в которой концентрация ионов $n = n(\mathbf{r})$.

Согласно (70), электрическое поле внутри неоднородно деформированного металла выражается через градиент химического потенциала:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{e} \nabla\mu_e(\mathbf{r}). \quad (71)$$

Подействуем далее на равенство (70) оператором Лапласа. Согласно уравнению Пуассона

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi eb(\mathbf{r}), \quad (72)$$

где функция $eb(\mathbf{r})$ имеет смысл плотности объемного заряда внутри металла. В результате мы приходим к соотношению

$$\nabla^2\mu_e(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 b(\mathbf{r}). \quad (73)$$

Пользуясь выражением (49), находим

$$\mathbf{E} = \frac{E_F^{(0)}}{e} \left[\frac{2}{3} \frac{1}{(n(r))^{1/3} n_0^{2/3}} - \frac{8}{15} \frac{1}{(n(r))^{2/3} n_0^{1/3}} \right] \nabla n(r), \quad (74)$$

$$b(r) = \frac{E_F^{(0)}}{4\pi e^2} \left\{ \left[\frac{2}{3} \frac{1}{(n(r))^{1/3} n_0^{2/3}} - \frac{8}{15} \frac{1}{(n(r))^{2/3} n_0^{1/3}} \right] \nabla^2 n(r) - \left[\frac{2}{9} \frac{1}{(n(r))^{4/3} n_0^{2/3}} - \frac{16}{45} \frac{1}{(n(r))^{5/3} n_0^{1/3}} \right] (\nabla n(r))^2 \right\}. \quad (75)$$

Легко видеть, что в соответствии с (75)

$$|b(\mathbf{r})| \sim \frac{1}{aL^2} \ll n_0. \quad (76)$$

Здесь $a \cong e^2/E_F^{(0)} \cong 10^{-8}$ см, L — макроскопическая длина. Таким образом, концентрация объемного заряда внутри металла очень мала по сравнению с концентрацией ионов n_0 . При малых деформациях мы можем перед знаками дифференцирования положить $n(r) \cong n_0$. Тогда мы получим

$$\mathbf{E} = \frac{2}{15} \frac{E_F^{(0)}}{e} \frac{\nabla n(r)}{n_0}, \quad (77)$$

$$b(r) = \frac{E_F^{(0)}}{30\pi e^2} \left[\frac{\nabla^2 n(r)}{n_0} + \left(\frac{\nabla n(r)}{n_0} \right)^2 \right]. \quad (78)$$

Представим теперь концентрацию ионов в виде

⁵ Вопрос о возникновении электрического поля в неоднородно деформированном металле обсуждался ранее в работе [8]. В этой работе, однако, не учитывалась следующая из теоремы вириала зависимость самосогласованного потенциала внутри металла от концентрации электронов, что привело к формулам, отличающимся от наших. В частности, правую часть формулы (10) в статье [8] следует умножить на коэффициент 1/5.

⁶ Ввиду малости массы электрона мы здесь пренебрегаем вкладом гравитационного потенциала.

$$n(r) = n_0 \frac{1}{1 + \tilde{u}} \cong n_0(1 - \tilde{u} + \tilde{u}^2 \dots), \quad (79)$$

где \tilde{u} — сумма диагональных элементов тензора деформации [5].

Подставляя (79) в соотношения (77) и (78), получаем с точностью до членов порядка u

$$\mathbf{E} = -\frac{2}{15} \frac{E_F^{(0)}}{e} \nabla \tilde{u}, \quad (80)$$

$$b(r) = \frac{E_F^{(0)}}{30\pi e^2} \left((3\nabla \tilde{u})^2 - \nabla^2 \tilde{u} \right). \quad (81)$$

Согласно закону Гука, объемная деформация \tilde{u} связана с суммой диагональных элементов тензора напряжений $t = t_{zz} + t_{xx} + t_{yy}$ соотношением

$$u = \frac{t}{3K}, \quad (82)$$

где K — модуль объемной упругости деформированного тела [5].

С учетом (82) мы можем, используя выражение (62) для вклада электронов проводимости K_e в модуль объемной упругости, переписать формулу для электрического поля внутри деформированного металла в виде

$$\mathbf{E} = \frac{1}{3} \frac{\nabla t}{n_0 z |e|} \frac{K_e}{K}. \quad (83)$$

В частности, при деформации всестороннего сжатия, когда $t_{ik} = -P\delta_{ik}$, $t = -3P$, формула (83) дает

$$\mathbf{E} = -\frac{f}{z|e|n_0} \frac{K_e}{K}, \quad (84)$$

где $\mathbf{f} = \nabla P$ — внешняя сила, действующая на единицу объема деформированного металла⁷.

При простом растяжении или сжатии металлического стержня ($t_{zz} = -P$, все остальные компоненты тензора напряжений равны нулю) правая часть формулы (84) умножается на $1/3$.

В заключение мы бы хотели подчеркнуть, что рассмотренный здесь подход является, конечно, далеко не полным и ни в коей мере не может заменить детального анализа, основанного на строгой теории. Современная теория металлов оснащена мощными математическими методами; тем не менее, нам кажется интересным с методической и практической точки зрения, что некоторые проблемы в теории металлов могут быть поняты и приближенно описаны с помощью первых принципов, одним из которых является теорема вириала.

Авторы выражают глубокую благодарность Д.А. Киржницу, М.И. Каганову, Л.А. Максимову и М.И. Подгорецкому за обсуждение и полезные критические замечания.

Список литературы

1. Френкель Я.И. *Введение в теорию металлов* (М.: ГИФМЛ, 1958), гл.2.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика* (М.: Наука, 1988), § 10.
3. Гирфельдер Дж., Кергис Ч., Берд Р. *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961), гл.3, § 1.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976), ч.1, §§ 24, 31, 57, 85.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория упругости* (М.: Наука, 1987), § 4.
6. Абрикосов А.А. *ЖЭТФ* **39**, 1797 (1960).
7. Левич В.Г. *Введение в статистическую физику* (М.: ГИТТЛ, 1954), § 104.
8. Ломидзе В.Л. *Сообщения ОИЯИ* Р17-86-428 (Дубна, 1986).

⁷ В гравитационном поле Земли $\mathbf{f}/n_0 \cong M_g$, где M — масса иона, \mathbf{g} — ускорение силы тяжести.

THE VIRIAL THEOREM AND SOME PROPERTIES OF ELECTRON GAS IN METALS

B.V. Vasiliev.

Institute of Physico-Technical Problems, P.O. Box 39, 141980, Dubna, Moscow Region, Russian Federation

V.L. Lyuboshits.

Joint Institute for Nuclear Research, 141980, Dubna, Moscow Region, Russian Federation

E-mail: vasiliev@iptp.cntc.dubna.su

Fax (09621) 65082.

The status of the virial theorem in classical and quantum mechanics is discussed and principal virial relationships is given. A model of Fermi electron gas in a metal is described involving the consequences of the virial theorem for a stable system of electrons and ions interacting according to Coulomb's law. Within the frame of the model formulae have been obtained for the total energy and chemical potential of conduction electrons in undeformed and deformed metals. On this basis the equilibrium concentration of electrons and ions, the electron work function in metal, the collectivized electron contribution to the elastic volume modulus have been estimated. It is shown that at non-uniform deformation of a metallic body inside it an electric field proportional to the volume deformation gradient arises as well as a volume charge compensated by the surface charge of the opposite sign.

Bibliography — 8 references

Received 28 January 1994