

Московский физико-технический институт  
Кафедра общей физики

Лекция 3:

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ФЕРМИ-ГАЗА.

заметки к лекциям по общей физике

В.Н.Глазков

Москва

2022

В данном пособии представлены материалы к лекции по теме «Свойства электронного ферми-газа» из курса «Квантовая макрофизика», преподаваемого на кафедре общей физики МФТИ.

Пособие не претендует на полноту изложения материала и в основном является авторскими заметками к лекциям, оно содержит основные сведения по этой теме курса. Для подробного изучения тем студентам рекомендуется обратиться к классическому курсу Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» [1] и другим источникам.

Основной материал по этой теме содержится в главах 7 и 9 книги Киттеля [1].

Темы этой лекции также освещены в методическом пособии А.И.Морозова «Электронная ферми-жидкость в металле» [2].

Основные понятия этой лекции:

1. Вырожденный ферми-газ.
2. Энергия и импульс Ферми.
3. Теплоёмкость вырожденного ферми-газа.

## Оглавление

Распределение Ферми.....	5
Ферми- и бозе-частицы. Принцип Паули.....	5
Идеальный ферми-газ при $T=0$ .....	6
Идеальный ферми-газ при конечной температуре. Вырожденный ферми-газ.....	7
Плотность состояний.....	8
Зависимость химического потенциала вырожденного ферми-газа от температуры. Качественные соображения.....	9
Зависимость химического потенциала ферми-газа от температуры. Точный результат. <sup>†</sup> .....	10
Связь энергии Ферми и поверхности Ферми с некоторыми известными физическими явлениями.....	12
Электрохимический потенциал, контактная разность потенциалов, термоЭДС.....	13
Термоэлектрические эффекты <sup>†</sup> .....	17
Связь модели ферми-газа с работой выхода из металла.....	19
Энергия и теплоёмкость идеального ферми-газа.....	23
Энергия ферми-газа при $T=0$ . Давление ферми-газа.....	23
Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Качественные соображения.....	23
Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Точный результат.....	24
Примеры измерения теплоёмкости ферми-систем.....	26
Нормальный металл.....	26
Жидкий $^3\text{He}$ .....	27
Энтропия ферми-газа и кривая плавления в $^3\text{He}$ .....	29
Системы «тяжёлых фермионов».....	30
Возбуждения в вырожденных ферми-системах и вырожденные ферми-системы с взаимодействием.....	31
Электронные и «дырочные» возбуждения в вырожденном ферми-газе.....	31
Качественное представление о роли взаимодействий в вырожденной ферми-системе.....	33
Критерий идеальности ферми-газа.....	35

## Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела,
- 2: А.И.Морозов, Электронная ферми-жидкость в металле, 2016
- 3: Wolfgang Pauli, Exclusion Principle and Quantum Mechanics, Nobel Lecture,(1946)
- 4: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц,, Курс теоретической физики т.3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория.,
- 5: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики т.5: Статистическая физика, часть 1.,
- 6: А.А.Абрикосов, Основы теории металлов, 2010
- 7: J. W. Christian, J. -P. Jan, W. B. Pearson, I. M. Templeton, Thermo-electricity at low temperatures. VI. A redetermination of the absolute scale of thermo-electric power of lead, Proceedings of the Royal Society A,245, 213(1958)
- 8: D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson, Thermo-electricity at low temperatures I. The ‘ideal’ metals: sodium, potassium, copper, Proceedings of the Royal Society A,219, 373(1953)
- 9: Справочное издание, Физические величины, 1991
- 10: Stefan Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 1995
- 11: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела.,
- 12: F.Pobell, Matter and Methods at Low Tempertaures, 2007
- 13: N.Bernardes and D.F.Brewer, Liquid and Solid  $^3\text{He}$ , Review of Modern Physics,34, 190(1962)

- 14: John E. Rives and Horst Meyer, Density of Liquid Helium-3 Between 0.045 and 1.3°K, Physical Review Letters,7, 217(1961)
- 15: D.S.Greywall, Specific heat of normal liquid  $^3\text{He}$ , Physical Review B,27, 2747(1983)
- 16: R.C.Richardson, The Pomeranchuk Effect, 1996,  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1996/richardson-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1996/richardson-lecture.html)
- 17: G.R.Stewart, Heavy-fermion systems, Review of modern physics,56, 755(1984)
- 18: Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики, том 9. Статистическая физика, часть 2., 2002

## Распределение Ферми.

### Ферми- и бозе-частицы. Принцип Паули.

В квантовой физике существует два класса частиц<sup>1</sup>: бозе-частицы (бозоны) и ферми-частицы (фермионы). Принципиальным отличием между этими частицами является то, что несколько бозонов могут занимать одно квантовомеханическое состояние (то есть, волновые функции этих бозонов будут описываться одними и теми же квантовыми числами), в то время как для случая ферми-частиц в каждом квантовомеханическом состоянии может быть не более одной частицы.

Утверждение о запрете двум фермионам находится в одном состоянии было сформулировано Вольфгангом Паули в 1925 году (изначально для электронов) и носит название *принципа Паули* (или запрета Паули).<sup>2</sup> В настоящий момент это утверждение прочно вошло в формализм квантовой теории: квантовая механика описывает различие между ферми- и бозе-частицами, как симметричность (для бозонов) или антисимметричность (для фермионов) волновой функции системы частиц к их перестановке [4]. Для частиц, обладающих спином, показано, что частицы с полуцелым спином всегда являются фермионами, а частицы с целым спином — бозонами [4].

Ферми-частицами являются, в частности, электроны — поэтому во многих задачах физики твёрдого тела проявляются эффекты связанные с фермионной природой этих частиц. Также фермионами являются протоны и нейтроны. Атомы оказываются фермионами или бозонами в зависимости от числа входящих в них частиц. Например, изотоп <sup>4</sup>He является бозоном (2 электрона, 2 протона и 2 нейтрона при сложении момента дают нулевой полный спин), а изотоп <sup>3</sup>He (содержащий всего один нейтрон) — фермионом (электронный спин равен нулю, но ядерный спин равен 1/2), и это отличие приводит к принципиальному отличию физических свойств этих веществ при низких температурах.

Принцип Паули определяет, например, почему при заполнении электронных уровней в атоме заполняются различные электронные оболочки. Как мы увидим далее, и в системе большого (макроскопически большого) числа ферми-частиц наличие принципа Паули приводит к фундаментальным особенностям поведения такой системы.

Основным примером системы с большим числом ферми-частиц в нашем курсе будут «свободные» электроны в кристалле (более точный смысл термина «свободный электрон» применительно к кристаллам мы установим позднее). Мы начнём с того, что будем считать электроны не взаимодействующими ни друг с другом, ни с ионным остовом кристалла. Это приближение с некоторой точностью оправдывается общей электронейтральностью кристалла — так что, хотя в металле расстояние между электронами или от электрона до ближайшего иона порядка межатомного, кулоновские взаимодействия достаточно эффективно экранируются. Экспериментально достаточная точность этого приближения подтверждается тем, что получаемые результаты (например описание вклада электронов в теплоёмкость) для хороших металлов оказываются близки к экспериментально измеряемым величинам.

---

1 Это просто напоминание известного из курса квантовой микрофизики (5 семестр) факта.

2 История событий, приведших к формулировке этого принципа, изложена в Нобелевской лекции Паули [3]

## Идеальный ферми-газ при $T=0$ .

Рассмотрим модельную задачу большого числа  $N$  невзаимодействующих фермионов со спином  $1/2$ , заключённых в объёме  $V$  при  $T=0$ . Наша цель — определить, в каких состояниях находятся эти частицы.

Для свободной частицы уравнение Шредингера имеет решения в форме плоских волн

$$\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}}. \text{ Энергия состояния с волновым вектором } \vec{k} \text{ равна } E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Ограниченный объём образца приводит к необходимости ввести граничные условия. Как и в случае упругих колебаний, для большого образца объёмные физические свойства не должны зависеть от выбора граничных условий и формы — поэтому их можно выбрать математически удобным способом. Например, можно выбрать форму образца в виде куба со стороной  $L$  и наложить на волновые функции периодические граничные условия:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x+L, y, z), \quad \psi(x, y, z) = \psi(x, y+L, z) \text{ и } \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z+L).$$

Тогда мы получим условия для возможных значений компонент волнового вектора  $e^{ik_x L} = 1$  то есть  $k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$ . «Разрешённые» значения волнового вектора образуют

сетку с шагом  $\frac{2\pi}{L}$  в  $k$ -пространстве. На одно состояние в  $k$ -пространстве приходится

$$\text{объём } k\text{-пространства } d^3 k = \frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{(2\pi)^3}{V}.^3$$

При нулевой температуре полная энергия нашей системы (сумма кинетических энергий всех невзаимодействующих частиц) должна быть минимальна. Однако из-за принципа Паули в состоянии с одинаковыми значениями волнового вектора может находиться только две частицы со спином  $1/2$ .<sup>4</sup>

Это значит, что в состоянии с минимальной энергией с  $k=0$  и  $E=0$  поместится только две частицы, а следующие частицы будут занимать новые и новые состояния со всё нарастающим  $|\vec{k}|$ . Для большого числа частиц  $N$  занятые состояния займут места внутри некоторой сферы (*ферми-сферы*) в  $k$ -пространстве. Поверхность этой сферы называется *поверхностью Ферми*. Радиус этой сферы (называемый *радиусом Ферми*) определяется числом частиц:

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 = \frac{N}{2} \frac{(2\pi)^3}{V} = (2\pi)^3 \frac{n}{2},$$
$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$$

где  $n$  - концентрация частиц,  $N$  - полное число ферми-частиц. Деление числа частиц пополам связано со спиновым вырождением и отражает тот факт, что в одном состоянии в импульсном пространстве могут находиться две частицы со спином  $1/2$ . В случае произвольного спина число частиц делится на  $(2S+1)$ .

Энергия частиц с *фермиевским импульсом*  $p_F = \hbar k_F$  называется *энергией Ферми* или

3 Это тот же объём  $k$ -пространства, что и объём, приходящийся на одно колебание в задаче о колебаниях. Это не удивительно, так как оба результата математически являются следствием наложения периодических граничных условий.

4 Из требования антисимметричности полной волновой функции по перестановке спиновая часть волновой функции этой пары частиц должна, строго говоря, соответствовать синглетному состоянию  $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ . Однако по историческим причинам обычно, как и при описании заполнения атомных орбиталей, говорят о состояниях электронов с разными проекциями спина.

уровнем Ферми, она равна

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

Групповую скорость электронов на уровне Ферми называют *скоростью Ферми*, для квадратичного спектра идеального ферми-газа  $V_F = \frac{dE}{dp} = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$  .

Поверхность постоянной энергии в  $k$ -пространстве, в каждой точке которой  $E = E_F$  называют *поверхностью Ферми*. Для трёхмерного ферми-газа поверхность Ферми является сферой радиуса  $k_F$  , для электронов внутри анизотропного кристалла поверхность Ферми (изоэнергетическая поверхность в  $k$ -пространстве, соответствующая максимальной энергии электронов при  $T=0$  ) может быть довольно причудлива.

Оценим характерные величины фермиевского волнового вектора и энергии для типичного металла. При постоянной решётки  $2\text{Å}$  и одном свободном электроны на элементарную ячейку концентрация электронов  $n \approx 10^{23} \text{1/см}^3$  (для сравнения данные по реальным металлам представлены в таблице 1), откуда  $k_F \approx 10^8 \text{1/см}$  (порядка типичной длины бриллюэновского волнового вектора), скорость Ферми  $V_F \sim 10^8 \text{см/сек} = 1000 \text{км/сек}$  и  $E_F \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{эрг} \approx 3 \text{эВ}$  . Эта оценка означает, что для электронов в металле квантовые свойства, связанные с принципом Паули, проявляются уже при комнатной температуре так как  $E_F/k_B \approx 30000 \text{K}$  .

## **Идеальный ферми-газ при конечной температуре. Вырожденный ферми-газ.**

Функция распределения (среднее число частиц в состоянии с данной энергией) для ферми-частиц может быть найдена методами статистической физики [5]:

$$n(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1} ,$$

где  $\mu$  - химический потенциал (энергия, необходимая для добавления ещё одной частицы к системе).

Химический потенциал, вообще говоря, является функцией температуры, эта зависимость неявно выражается нормировкой на число частиц  $N = \int_0^{\infty} n(E) D(E) dE$  , где  $D(E)$  - плотность состояний.<sup>5</sup>

Зависимость числа заполнения состояний от температуры показана на рисунке 1. При нулевой температуре эта зависимость имеет форму ступеньки с резким скачком при  $E = \mu$  , что соответствует разобранному выше случаю. При  $T=0$  химический потенциал по определению совпадает с энергией Ферми.

При повышении температуры сначала происходит размытие «ступеньки» на функции распределения в полосе шириной  $\sim T$  вблизи  $E = \mu$  , но при этом до примерно  $T/\mu \approx 0.1$  числа заполнения вдали от  $E = \mu$  остаются равными 1 или 0, как и при нулевой

<sup>5</sup> По определению, плотность состояний это число квантовомеханических состояний на единичный интервал энергии  $D(E) = \frac{dN}{dE}$  . Плотность состояний включает в себя спиновое вырождение.

температуре. Такое слабое влияние температуры также связано с принципом Паули: для того, чтобы перевести ферми-частицу из одного состояния в другое необходимо не только наличие частицы в исходном состоянии, но и наличие свободного места среди конечных состояний. Так как при тепловых процессах характерный обмен энергиями имеет порядок температуры, то при  $T \ll \mu$  процессы при которых частица с энергией много меньшей химического потенциала будет переведена в одно из свободных состояний (которые в основном имеют энергию вблизи и выше уровня химического потенциала) крайне маловероятны.

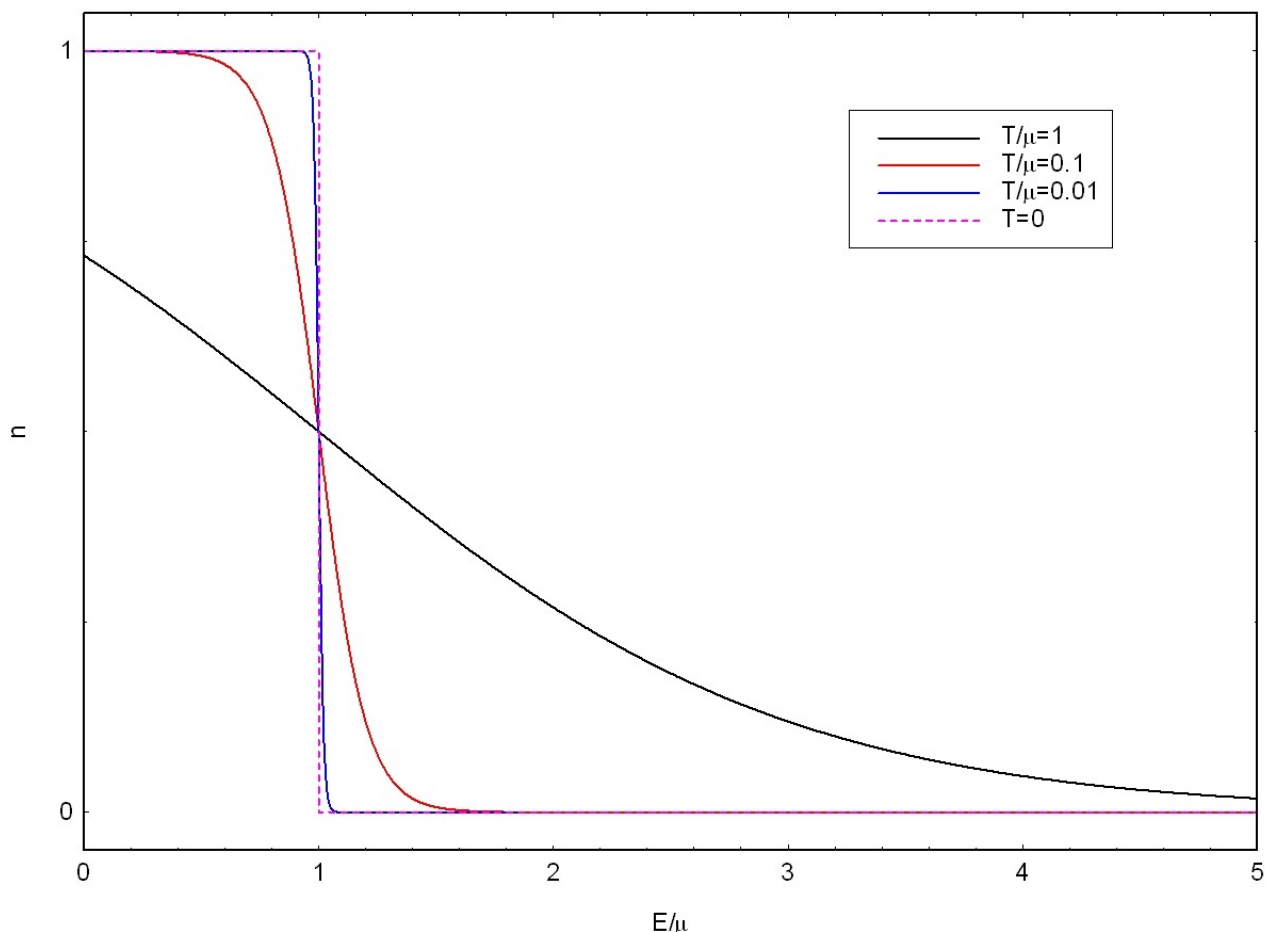


Рисунок 1: Функция распределения для ферми-частиц при разных значениях температуры.

Как уже отмечалось, для важного случая электронов в металле при всех разумных температурах можно считать  $T \ll \mu$ . В этом пределе функция распределения имеет вид слегка размытой ступеньки. Такую ситуацию называют *вырожденным ферми-газом*. В другом предельном случае  $T \gg \mu$  ферми-газ называют невырожденным, числа заполнения невырожденного ферми-газа малы и его можно описывать классической бoльцмановской статистикой.

### **Плотность состояний.**

Для дальнейших вычислений будет удобно использовать понятие плотности состояний, введившееся ранее для фононов. Однако для электронов удобнее и логичнее вводить плотность состояний по энергии: по определению плотность состояний есть число квантовых состояний на единичный интервал энергии.

Как мы показали, в  $k$ -пространстве на одно состояние (для выбираемых «по умолчанию»



периодических граничных условий) приходится объём  $\frac{(2\pi)^3}{V}$ . Тогда (считаем  $S=1/2$ ) для невзаимодействующих частиц, пользуясь сферической симметрией задачи:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dV_{\vec{k}}}{dE} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{\hbar^2}{m} k dk} = \frac{V m}{\pi^2 \hbar^2} k = \frac{V m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} =$$

$$= V \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \left( \frac{\sqrt{m}}{\hbar} \right)^3 \sqrt{E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}$$

Плотность состояний на уровне Ферми (для трёхмерного нерелятивистского идеального ферми-газа) равна  $D(E_F) = \frac{3N}{2E_F}$ .

Этот результат получен для трёхмерной задачи, аналогично в двумерном случае:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} \frac{dS_{\vec{k}}}{dE} = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} \frac{2\pi k dk}{\frac{\hbar^2}{m} k dk} = \frac{Sm}{\pi \hbar^2},$$

то есть в двумерном идеальном ферми-газе электронная плотность состояний постоянна.

### **Зависимость химического потенциала вырожденного ферми-газа от температуры. Качественные соображения.**

Как было показано выше, при нулевой температуре химпотенциал совпадает с энергией Ферми. Однако, с ростом температуры он может изменяться, обеспечивая постоянство числа частиц  $N = \int_0^{\infty} n(E) D(E) dE$ .

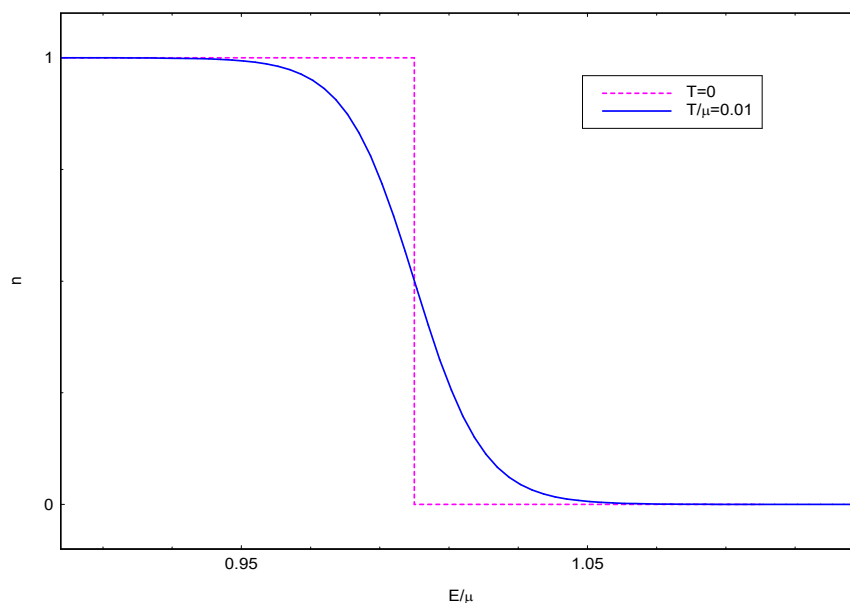


Рисунок 2: Сравнение чисел заполнения при  $T=0$  (пунктир) и при небольшой конечной температуре (сплошная кривая) при совпадающих значениях химпотенциала.

Рассмотрим сначала этот вопрос качественно, при качественном рассмотрении ограничимся только трёхмерным случаем. Температуру будем считать малой, так что числа заполнения отличаются от значений при  $T=0$  только в узкой окрестности энергии Ферми. Построим

на одном графике зависимость чисел заполнения от энергии при нашей температуре  $n(T)$  и «ступенькообразную» фермиевскую функцию при  $T=0$  для того же значения химпотенциала  $n(T=0)$  (рисунок 2).

Эти кривые пересекаются при  $E=\mu$ ,  $n(E=\mu)=\frac{1}{2}$ . Заметим, что при  $E<\mu$

$$n(T=0)-n(T)=1-\frac{1}{e^{(E-\mu)/T}+1}=\frac{1}{e^{|E-\mu|/T}+1},$$

а при  $E>\mu$   $n(T)-n(T=0)=\frac{1}{e^{|E-\mu|/T}+1}$ , где  $\mu$  — химпотенциал при данной температуре. Эти функции совпадают, а значит площади криволинейных треугольников, образующихся между кривыми  $n(T=0)$  и  $n(T)$  совпадают<sup>6</sup>, эти площади равны  $\int_0^\infty \frac{1}{e^{\varepsilon/T}+1} d\varepsilon = T \int_0^\infty \frac{dx}{e^x+1} = T \ln 2$ .

С другой стороны, мы должны соблюдать условие нормировки  $N = \int_0^\infty n(E) D(E) dE$ , а плотность состояний для трёхмерного случая является растущей функцией энергии  $D(E) = \frac{3N}{2} \frac{1}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}$ . Для грубой оценки можно считать, что в правом криволинейном

треугольнике плотность состояний больше чем в левом на  $\Delta D \simeq \frac{dD}{dE} \Big|_{E=\mu_0} T = \frac{3}{4} N \frac{T}{\mu_0^2}$ , где  $\mu_0$  — значение химпотенциала при  $T=0$ . Тогда, в предположении о неизменности химпотенциала, оказалось бы что число занятых состояний при  $E>\mu$  окажется немного больше, чем число освободившихся состояний при  $E<\mu$ . То есть, *если бы химпотенциал остался неизменным*, то вычисленное по условию нормировки число частиц увеличилось бы на  $\Delta N \simeq N \frac{T^2}{\mu_0^2}$  (с точностью нашей оценки, это изменение равно произведению площади криволинейного треугольника на характерную разницу плотностей состояний).

Так как при нулевой температуре  $\mu_0 \propto N^{2/3}$ , то для сохранения числа частиц (избегания нефизичного увеличения их числа) необходимо *уменьшить* химпотенциал: с точностью нашей оценки  $\frac{\Delta \mu}{\mu_0} \simeq \frac{\Delta N}{N}$  и, следовательно,  $\mu(T) = \mu_0 \left( 1 - a \frac{T^2}{\mu_0^2} \right)$ , где  $a \sim 1$ . Точный расчёт, который мы для сведения приведём ниже, даёт ответ  $\mu(T) = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\mu_0^2} \right)$ .

Отметим дополнительно, что наш результат существенно зависит от пространственной размерности: рост плотности состояний с энергией имеет место именно для трёхмерного ферми-газа.

## **Зависимость химического потенциала ферми-газа от температуры. Точный результат.<sup>†</sup>**

Найдём теперь строго, как меняется химпотенциал идеального трёхмерного ферми-газа с температурой, этот вывод следует книге [6]. Вывод точного результата является дополнительным материалом в нашем курсе.

<sup>6</sup> В силу экспоненциально быстрого приближения  $n(T)$  к единице при уменьшении энергии ниже  $\mu$  пределы интегрирования в обоих случаях можно расширить до бесконечности.

В функции распределения  $n = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1}$  химпотенциал  $\mu = \mu(T)$  является функцией температуры. Продифференцируем функцию распределения по температуре с учётом этого:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{e^{\frac{E-\mu}{T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1\right)^2} \left( \frac{E-\mu}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) .$$

Заметим, что 
$$\frac{\partial n}{\partial E} = -\frac{1}{T} \frac{e^{\frac{E-\mu}{T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1\right)^2} = -\frac{1}{4T} \frac{1}{ch^2\left(\frac{E-\mu}{2T}\right)} ,$$

то есть 
$$\frac{\partial n}{\partial T} = -\frac{\partial n}{\partial E} \left( \frac{E-\mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) .$$

Для вырожденного ферми-газа функция  $n(E)$  имеет вид почти ступеньки, поэтому  $\frac{\partial n}{\partial E}$  имеет острый конечный максимум вблизи  $E = \mu$  и экспоненциально быстро спадает при удалении от этой точки.

Дифференцируя по температуре условие нормировки, из сохранения числа частиц имеем  $\frac{dN}{dT} = 0 \Rightarrow \int \frac{\partial n}{\partial T} d^3k = 0$ , откуда  $\int \frac{\partial n}{\partial E} \left( \frac{E-\mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \sqrt{E} dE = 0$ .

Пользуясь тем, что  $\frac{\partial n}{\partial E}$  отлична от нуля только в узкой области вблизи  $E = \mu$  мы можем разложить все функции энергии вблизи  $E = \mu$  и распространить интегрирование на бесконечные пределы. Обозначаем  $x = E - \mu$ , тогда  $\sqrt{E} = \sqrt{\mu + x} \approx \sqrt{\mu} + \frac{x}{2\sqrt{\mu}}$  и интегральное уравнение преобразуется в

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{ch^2 \frac{x}{2T}} \left( \frac{x}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \left( \sqrt{\mu} + \frac{x}{2\sqrt{\mu}} \right) dx = 0 .$$

Из-за чётности квадрата гиперболического косинуса при раскрытии скобок нечётные степени  $x$  уничтожаются при интегрировании. Тогда, после замены переменной  $\xi = x/(2T)$ , остаётся:

$$\frac{4T^2 + \infty}{\sqrt{\mu}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi^2}{ch^2 \xi} d\xi + 2T \sqrt{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{ch^2 \xi} d\xi = 0$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -2 \frac{T}{\mu} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi^2}{ch^2 \xi} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{ch^2 \xi} d\xi} = -2 \frac{T}{\mu} \frac{\pi^2/6}{2} = -\frac{\pi^2}{6} \frac{T}{\mu} .$$

И окончательно  $\mu(T) \approx \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\mu_0^2} \right)$ . Отметим, что в двумерном случае химпотенциал оказывается с этой точностью не зависящим от температуры<sup>7</sup>, а в одномерном он наоборот растёт с температурой.

## Связь энергии Ферми и поверхности Ферми с некоторыми известными физическими явлениями.

При введении новой физической характеристики системы (энергии Ферми в нашем случае) всегда возникает вопрос — с какими наблюдаемыми физическими явлениями связана эта величина. Мы увидим далее, что множество наблюдаемых явлений связано именно с понятиями энергии Ферми и ферми-поверхности.

Но в качестве наглядных иллюстраций «реальности» этого нового понятия можно привести два известных явления, которые оказываются связаны со спецификой вырожденных ферми-систем:

1. Явление термоЭДС (работа термопары), широко применяемое для измерения температуры и в технике, и в лабораторном практикуме;
2. Ряд свойств фотоэффекта, таких как связь работы выхода со свойствами материала катода и распределение фотоэлектронов по энергии.

При рассмотрении этих явлений мы по-прежнему будем априорно считать, что в хорошем металле электроны образуют почти идеальный вырожденный ферми-газ.

---

<sup>7</sup> В двумерном случае  $d^2k = 2\pi k dk \propto dE$  и интегральное уравнение имеет вид  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{ch^2 \frac{x}{2T}} \left( \frac{x}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) dx = 0$ . По чётности квадрата гиперболического косинуса получим  $\frac{\partial \mu}{\partial T} = 0$ .

## Электрохимический потенциал, контактная разность потенциалов, термоЭДС.

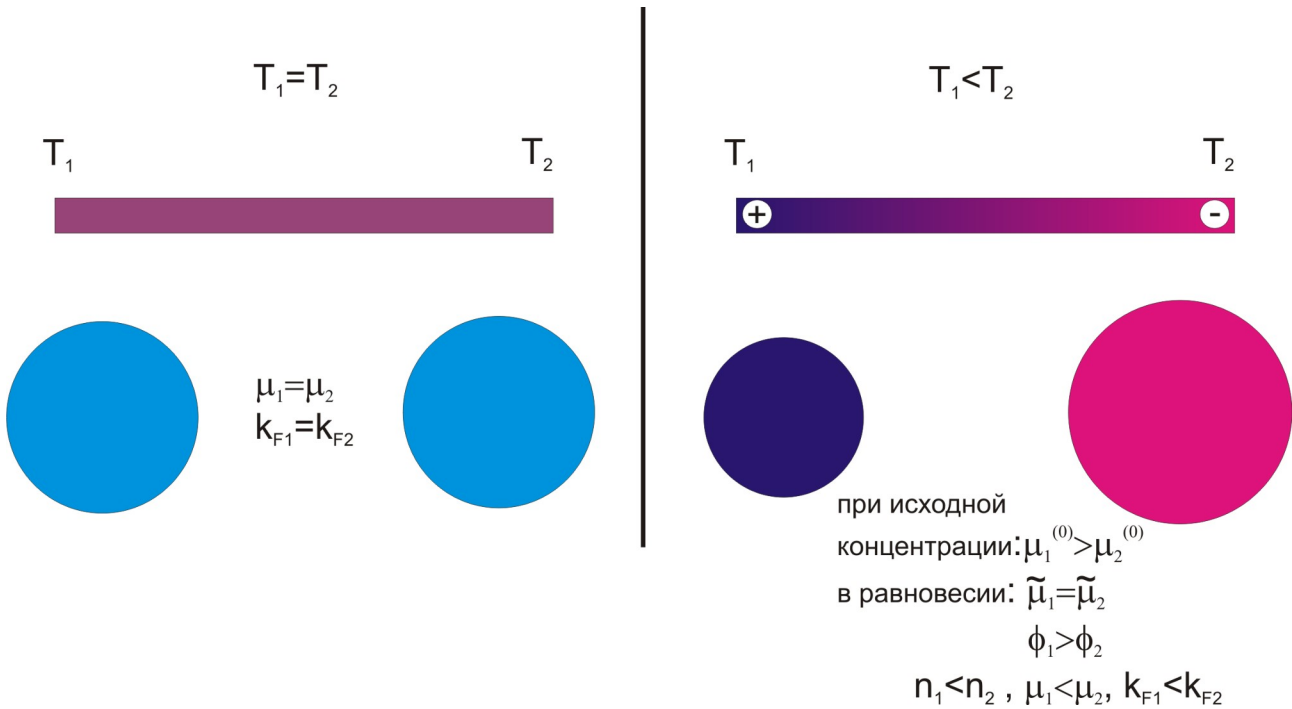


Рисунок 3: Схема перераспределения электронов в металлическом стержне с разной температурой концов. Верхние рисунки: реальное пространство, изображения стержня; нижние -  $k$ -пространство, изображения ферми-сфер для концов стержня.

Термодинамический смысл химического потенциала — это цена добавления одной частицы к

системе:  $dE = T dS - p dV + \mu dN$  и  $\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \dots$ . Представим, что

проводник, содержащий наш электронный ферми-газ нагрет с одной стороны, так что температура по проводнику теперь меняется (рисунок 3). Пусть при этом длина пробега электронов достаточно мала, так что локально установится равновесие между электронным ферми-газом и кристаллом: температура ферми-газа также меняется по образцу. Предположим, что концентрация электронов осталась бы неизменной при нагреве. Тогда возникнет изменение химпотенциала, связанное с изменением температуры

$$\mu(T) \approx \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\mu_0^2} \right) : \text{химпотенциал горячего конца окажется ниже химпотенциала}$$

холодного конца образца.

Это приводит к тому, что можно понизить энергию системы без изменения числа частиц, если забирать электроны на *холодном* конце (где химпотенциал больше) и переносить их на *горячий* конец (где химпотенциал меньше). Следовательно, возникнет перераспределение электронов вдоль образца, в  $k$ -пространстве немного меняются радиусы ферми-сфер для электронного газа на горячем и холодном концах образца.

Из-за наличия у электрона заряда этот процесс перераспределения будет остановлен тем, что в образце возникнет электрическое поле, делающее перенос электронов невыгодным. Холодный конец образца обедняется электронами и приобретает положительный заряд, горячий конец образца обогащается электронами и приобретает отрицательный заряд.

Равновесное состояние установится тогда, когда при переносе электрона выигрыш в изменении химпотенциала будет точно компенсироваться изменением его

электростатической потенциальной энергии:  $\mu(x) - e\phi(x) = \text{const}$ . Знак «минус» в этом выражении явно выражает отрицательность заряда электрона, константа  $e$  считается по определению положительной.

Комбинацию  $\tilde{\mu} = \mu + q\phi$  (для отрицательно заряженных электронов  $\tilde{\mu} = \mu - e\phi$ ) называют *электрохимическим потенциалом*. В равновесии именно эта величина постоянна по всей системе заряженных частиц: то, что выигрывается при перемещении частицы в химпотенциале, проигрывается за счёт изменения электростатического потенциала.

Дифференцируя условие постоянства электрохимического потенциала получим (вспоминая, что  $\mu_0 \propto n^{2/3}$ ):

$$\frac{d\mu}{dx} = e \frac{d\phi}{dx},$$

$$e \frac{d\phi}{dx} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{n} \frac{dn}{dx} - \frac{\pi^2 T}{6 \mu_0} \frac{dT}{dx},$$

здесь отброшено квадратичное по  $\frac{T}{\mu}$  слагаемое. Для строгого анализа нужно связать градиент концентраций электронов с градиентом температур — этот анализ требует учёта диффузии электронов и учёта взаимодействия электронов и фононов и выходит за рамки качественных оценок. Качественно понятно, что градиент концентраций должен быть в первом порядке линеен по градиенту температур. Тогда разность потенциалов между горячим и холодным концами образца пропорциональна разности температур на концах образца:  $\Delta\phi = -S\Delta T$ .

Коэффициент пропорциональности  $S = -\frac{\Delta\phi}{\Delta T}$  называют *коэффициентом Зеебека* (абсолютным коэффициентом Зеебека), он является одним из физических свойств материала. В качестве грубой оценки порядка величины эффекта оставим только второе слагаемое, которое сразу содержит градиент температуры. В этой модели<sup>8</sup>  $S = \frac{\pi^2 (k_B T)}{6 \mu_0 e} = \frac{\pi^2 T}{6 T_F} \frac{k_B}{e}$ , положительный коэффициент Зеебека соответствует тому, что у горячего конца образца меньший потенциал, чем у холодного, напряженность электрического поля внутри образца

<sup>8</sup> В [6] для коэффициента Зеебека в модели свободных электронов приводится ответ в два раза больше  $S = \frac{\pi^2 T}{3 e \mu_0}$  (формула (6.21)) и отличающийся знаком, так как в [6] под  $e$  понимается «настоящий»

(отрицательный) заряд электрона, сравните с силовым уравнением (3.4) в [6]:  $\frac{d\vec{p}}{dt} = e\vec{E}$ . Таким

образом, по порядку величины эффекта наша оценка оказывается разумной. Это отличие возникает при учёте диффузии электронов, проводимом в [6] в рамках формализма кинетического уравнения. Интересно, что формально наш ответ можно получить из результатов [6] положив  $n = \text{const}$ , что мы фактически и сделали отбросив для оценки слагаемое с градиентом концентрации. Формула (6.20) даёт (в наших

обозначениях)  $S = \frac{\pi^2 T}{3 e} \frac{d}{d\mu} \left[ \ln(V^2 \tau D(E))_{E=\mu} \right]$ , где  $V$  — скорость,  $\tau = l/V$  время

свободного пробега ( $l$  — длина свободного пробега, которую можно считать постоянной при низких температурах). Для свободных электронов с независимой от энергии длиной пробега имеем при  $E = \mu$ :

$V^2 \propto \mu$ ,  $\tau \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}}$ , а для постоянной концентрации  $D(\mu) = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu}$ . Тогда под логарифмом получим

$\ln \frac{1}{\sqrt{\mu}} + \text{const}$  и после дифференцирования  $S = -\frac{\pi^2 T}{6 e \mu}$ . Остающееся различие в знаках связано с

тем, что у нас константа  $e$  считается по определению положительной.

направлена от холодного конца образца к горячему.

При комнатной температуре для  $\mu_0 \sim 3 \text{ эВ}$   $S \approx \frac{300}{30000} \times 10^{-4} \frac{B}{K} \approx 1 \frac{\text{мкВ}}{K}$ . Строгий учёт отброшенного слагаемого для реального материала может приводить к отличию от полученной выше оценки как по величине, так и по знаку.

Отметим также, что эта разность потенциалов не может быть измерена непосредственно вольтметром: при подключении вольтметра возникают контакты (спаи) находящиеся при разных температурах и фактически получается рассматриваемая ниже термопара (см. рисунок 5). Измерения абсолютного коэффициента Зеебека возможно косвенными способами (коротко рассмотренными в следующем разделе). Пример измеренного абсолютного коэффициента Зеебека для свинца, меди и натрия при низких температурах [7], [8] показан на рисунке 4.

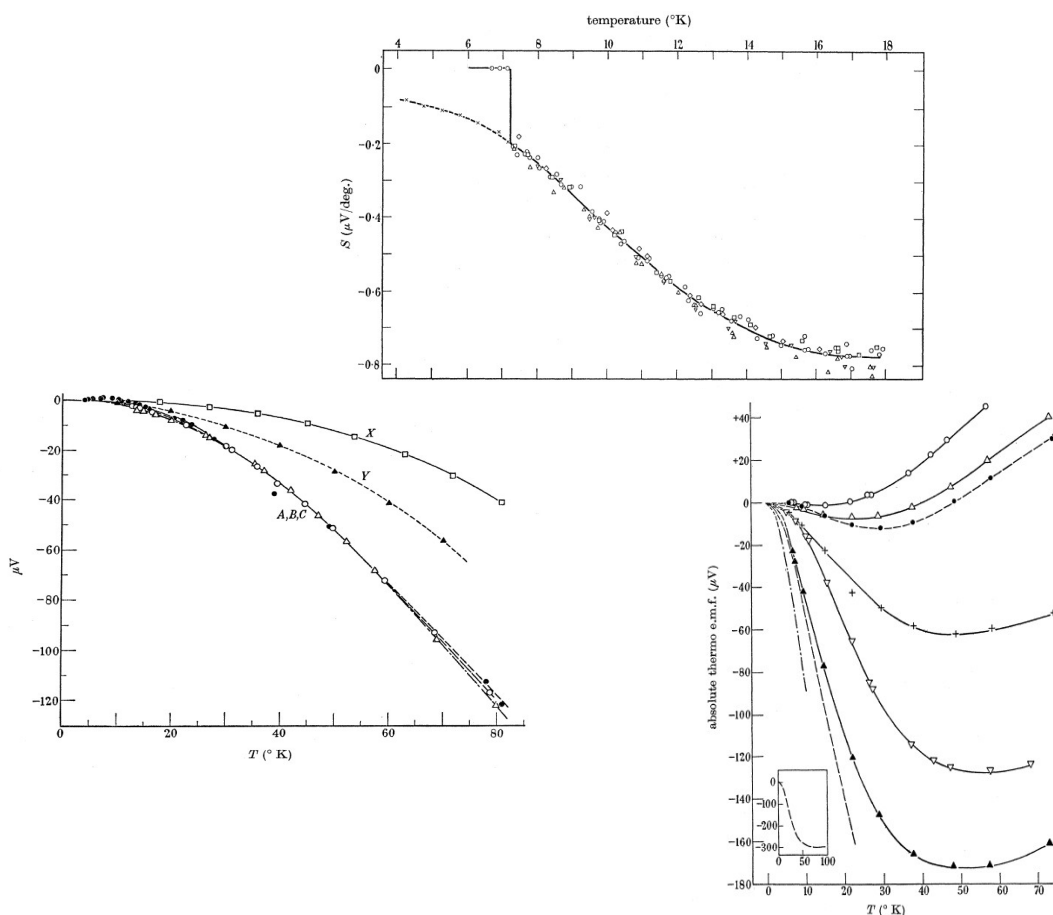


Рисунок 4 Пример экспериментально измеренных абсолютных коэффициентов Зеебека для разных материалов: (сверху) данные для свинца [7], (слева в нижнем ряду) A, B, C – данные для натрия, X и Y – теоретические модели [8], (справа в нижнем ряду) – данные для меди (кружки) и сплавов меди (кривые с символами сверху вниз по правой границе графика 0.0009% Sn, 0.01% Ni, 0.026% Sn, 0.0054% Sn, 0.0026% Sn, пунктирная кривая – 0.004% Fe, штрих-пунктирная кривая – 0.03% Fe) [8].

Видно, что для разных материалов коэффициенты Зеебека сильно отличаются по величине, так что наша оценка является довольно грубой моделью, непосредственно к реальным системам не применимой.

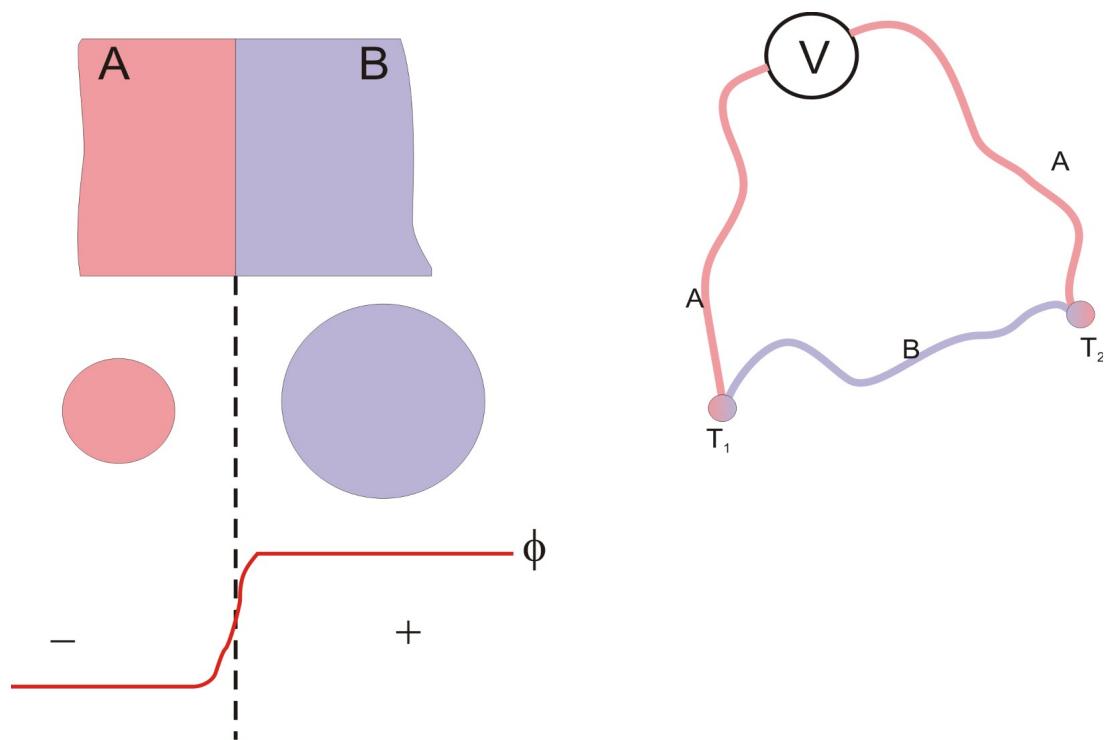


Рисунок 5 Слева: возникновение контактной разности потенциалов при контакте двух разнородных металлов, сверху — схематический контакт металлов A и B, посередине — ферми-сферы этих металлов, снизу — график электростатического потенциала. Справа: термопара.

Пусть теперь два образца A и B с разными концентрациями электронов (для определённости  $n_A < n_B$ ) приведены в контакт (рисунок 5). Вообще говоря, для разнородных металлов нам нужно выбрать общее начало отсчёта энергии для электронов. Предположим для простоты, что в силу какого-то удачного (невероятно удачного) совпадения электроны с минимальной энергией (с  $k=0$ ) имеют одинаковую энергию в обоих металлах. Тогда положение энергии Ферми определяется только концентрацией электронов. Без учёта кулоновских сил опять начнётся переход электронов в металл с меньшим значением химпотенциала (из B в A по рис. 5). Учёт кулоновских сил остановит этот процесс в некотором равновесном состоянии, в котором электрохимический потенциал постоянен по всей системе. При этом из-за наличия большого числа подвижных электронов металлы являются эквипотенциальными областями, так что можно считать, что изменение электростатического потенциала происходит почти скачком на границе контакта двух металлов. Пренебрегая изменением концентрации электронов в металлах<sup>9</sup> получим в той же упрощенной модели для скачка электростатического потенциала

$$\begin{aligned}
 e \Delta \phi &= e(\phi_B - \phi_A) = \mu_B - \mu_A = \mu_0^{(B)} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{(\mu_0^{(B)})^2} \right) - \mu_0^{(A)} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{(\mu_0^{(A)})^2} \right) = \\
 &= (\mu_0^{(B)} - \mu_0^{(A)}) + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{1}{\mu_0^{(A)}} - \frac{1}{\mu_0^{(B)}} \right) T^2
 \end{aligned}$$

Это и есть контактная разность потенциалов. Её характерная величина составляет порядка вольта (все химпотенциалы типичных металлов это несколько электронвольт). Контактная

<sup>9</sup> В  $1 \text{ см}^3$  металла содержится порядка  $10^{22}$  электронов, для скачка потенциала на 1 В на расстоянии 1 нм (грубая оценка толщины контактного слоя) необходима поверхностная плотность заряда (формула в СИ)  $\sigma = \epsilon_0 U / d \sim 10^{-2} \text{ Кл/м}^2 \sim 10^{13} \text{ электронов/см}^2$



разность потенциалов является действующей силой в механизме электрохимической коррозии. Отметим теперь, что сделанное выше невероятное предположение о совпадении уровня энергии электронов с  $k=0$  в двух металлах оказывается на самом деле не существенно: наличие какого-то смещения этих уровней относительно друг друга просто добавит константу (величиной порядка разности работ выхода, то есть порядка электронвольта) в правую часть этого уравнения. Это может изменить даже знак контактной разности потенциалов — но сохранит температурную зависимость.

Эта же формула содержит качественный ответ<sup>10</sup> для возникающей термоЭДС термопары. Если в замкнутой цепи два контакта разных металлов находятся при температурах, отличающихся на небольшую величину  $\Delta T$  (рис. 5, справа), то возникает термоЭДС (обратите внимание, что на двух спаях независимый от температуры вклад в разность электростатического потенциала компенсируется независимо от наличия дополнительного

смещения уровней): 
$$e \Delta \phi = \Delta \mu = \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{1}{\mu_0^{(A)}} - \frac{1}{\mu_0^{(B)}} \right) T \Delta T$$
. Эффект возникновения ЭДС в замкнутой цепи из разнородных проводников при различии температур контактов называют *эффектом Зеебека*.

Это рассмотрение не учитывает различные «осложнения», присутствующие в реальных проводниках, в частности — так называемый «эффект фононного ветра»: при неоднородном нагреве образца возникает поток фононов от более горячей части образца к более холодной, который может увлечь с собой электроны проводимости. Этот эффект имеет другой знак по отношению к рассмотренному (он увеличивает концентрацию электронов на холодном конце образца), но в некоторых металлах он оказывается доминирующим.

Оценим постоянную термопары: какая разность потенциалов возникнет при разности температур 1К. Так как химпотенциалы обычных металлов порядка нескольких электронвольт, разность обратных величин будет  $\sim 0.1 \frac{1}{\text{эВ}}$ , комнатная температура соответствует энергии 25 мэВ, перепад температур в 1К энергии  $10^{-4} \text{эВ} = 0.1 \text{ мэВ}$ . Откуда разность потенциалов  $\Delta \phi \sim 0.25 \text{ мкВ}$ . Подбором материалов (как видно из полученных формул желательна большая разница концентраций электронов в материалах, но могут сказываться и другие не учитываемые в нашей простой модели факторы) достигают больших значений постоянной термопары. Например, для используемой в лабораторных работах пары медь-константан при комнатной температуре  $\alpha = 43 \text{ мкВ/К}$ . Отметим также, что чувствительность термопары зависит от температуры и обращается в ноль при  $T=0$ .<sup>11</sup>

## **Термоэлектрические эффекты†.**

Этот раздел является дополнительным, изложение следует книге [6].

Если в металле существует небольшой градиент температур, то возникает объёмная термоЭДС. Это может приводить к тому, что в металле потечёт ток (выше мы рассматривали ситуацию, когда в равновесии тока нет). Тогда в общем виде мы можем записать для

<sup>10</sup> Мы опять для оценки учитываем лишь наиболее простую для учёта часть условия постоянства электрохимического потенциала.

<sup>11</sup> Без подробного обсуждения отметим, что существует обратный к термоЭДС эффект: эффект Пельтье. При пропускании через термопару тока от внешнего источника один из спаев нагревается, а другой охлаждается. Как и для термоЭДС эффективность эффекта Пельтье обращается в ноль при  $T=0$  в полном соответствии с третьим началом термодинамики. Эффект Пельтье широко используется в технике для охлаждения до температур до примерно  $-50^\circ\text{C}$ , например во многих физических приборах эффектом Пельтье охлаждают чувствительные детекторы.

плотности тока:  $\vec{j} = \sigma \vec{E} + \beta \vec{\nabla} T$  .

Поток тепла через образец определяется его теплопроводностью, но так как часть теплопроводности может быть связана с движением заряженных частиц, то на перенос тепла можно воздействовать электрическим полем:  $\vec{q} = \gamma \vec{E} + \zeta \vec{\nabla} T$  . При этом можно показать, что «перемешивающие» тепловую и электрическую степени свободы коэффициенты должны быть однозначно связаны (подробности в [6], результат связан с фундаментальным принципом Онсагера):  $\gamma = -\beta T$  .

На опыте удобнее контролировать ток через образец, поэтому удобно переписать эту пару уравнений в виде:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T \\ \vec{q} &= \Pi \vec{j} - \kappa \vec{\nabla} T \end{aligned} ,$$

где  $S = -\beta/\sigma$  - коэффициент Зеебека,  $\Pi = \gamma/\sigma = S T$  - коэффициент Пельтье,  $\kappa = -(T \beta^2/\sigma + \zeta)$  - коэффициент «обычной» теплопроводности в отсутствие тока.

Действительно, при  $j=0$   $S = \frac{E}{dT} = -\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{d\varphi}{dT}$  , в соответствии с определением в

предыдущем параграфе.

*Эффект Зеебека* (термоЭДС термопары) может быть в этом описании найден прямолинейным интегрированием. Считаем, что на рисунке 5 оба контакта идеального вольтметра находятся при одинаковой температуре и интегрируя от вольтметра по контуру по часовой стрелке получаем для напряжения на вольтметре (для малых разностей температур считаем коэффициенты Зеебека не зависящими от температуры):

$$U = \oint \vec{E} d\vec{l} = \oint S \vec{\nabla}_l T d\vec{l} = S_A(T_2 - T_V) + S_B(T_1 - T_2) + S_A(T_V - T_1) = (S_A - S_B)(T_2 - T_1) ,$$

то есть термоЭДС термопары определяется разностью коэффициентов Зеебека для материалов термопары. В более общем виде, не пренебрегая зависимостью  $S(T)$  , можно

получить  $U = \int_{T_2}^{T_1} (S_A - S_B) dT$  .

Обратным к эффекту Зеебека (к термоЭДС) является *эффект Пельтье*: при пропускании тока через спаи, находящиеся при одной температуре, в одном из спаев тепло поглощается, в другом — выделяется. Поглощаемая или выделяемая мощность (на единицу площади контакта):

$$W = q_A - q_B = (\Pi_A - \Pi_B) j = (S_A - S_B) T j .$$

Наконец, имеется *эффект Томсона*, заключающийся в изменении джоулевых потерь в неравномерно нагретом проводнике. Выделяемая в единице объёма проводника мощность может быть выражена в виде  $W = \vec{j} \vec{E} - \text{div} \vec{q}$  , здесь первое слагаемое описывает обычную мощность потерь ( $P = UI$ ), а второе связано с изменением потока тепла. Подставляя сюда выражение для напряженности поля и потока тепла, получим:

$$W = \vec{j} (\rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T) + \text{div} (\Pi \vec{j} - \kappa \vec{\nabla} T) .$$

При вычислении дивергенции ограничимся только первыми пространственными производными градиенту температур слагаемыми, а кроме того будем считать, что вся неоднородность связана именно с градиентом температуры, т. е.

$\Pi(\vec{r}) = \Pi_0 + \frac{d\Pi}{dT} \vec{\nabla} T (\vec{r} - \vec{r}_0)$  . Тогда:

$$W = \rho j^2 + \left( S - \frac{d\Pi}{dT} \right) \vec{j} \vec{\nabla} T = \rho j^2 - T \frac{dS}{dT} \vec{j} \vec{\nabla} T .$$

Второе слагаемое и выражает эффект Томсона, величину  $K = T \frac{dS}{dT}$  называют также *коэффициентом Томсона*. Экспериментально эффект Томсона можно наблюдать как разность тепловых потерь в проводнике с постоянным градиентом температур при изменении направления тока.

Все термоэлектрические эффекты могут быть выражены через одну характеристику материала — коэффициент Зеебека. Как уже отмечалось, абсолютное измерение коэффициента Зеебека является нетривиальным. Измерение термоЭДС позволяет измерить только относительный коэффициент Зеебека двух материалов. Эффект Томсона позволяет осуществить абсолютное измерение, так как  $S(T=0)=0$  по теореме Нернста. Другим способом измерения абсолютного коэффициента Зеебека является использование термопары, одним из материалов которой является сверхпроводник: в силу отсутствия электрического поля в объёме сверхпроводника (иначе в сверхпроводнике возникнет нефизически большой ток) для сверхпроводящего материала  $S=0$  .

### **Связь модели ферми-газа с работой выхода из металла.**

При внешнем фотоэффекте важной характеристикой материала фотокатода является работа выхода — минимальная энергия, которую нужно сообщить электрону, чтобы он удалился от поверхности металла на бесконечность. Часть этой работы выхода связана с притягивающим потенциалом, возвращающим электрон к поверхности металла. Это притяжение связано с поляризацией металла электрическим полем электрона и сводится к известной задаче о заряде отражения  $U(x) = -\frac{e^2}{2x}$  , где  $x$  - расстояние до поверхности. Формально эта «классическая» потенциальная энергия оказывается расходящейся на поверхности.

Эта расходимость исчезает при учёте квантовых эффектов. Действительно, электрон делокализован на масштабе длины порядка его дебройлевской длины волны, поэтому с учётом квантовых эффектов представление о резкой границе между металлом и вакуумом некорректно. Для оценки потенциал взаимодействия надо ограничить при некотором  $x_{min} \sim \lambda_{dB} = \frac{2\pi}{k}$  , где  $k$  - это характерный волновой вектор для электронов.

Сформулированная нами модель ферми-газа позволяет сразу получить разумную оценку этого волнового вектора. Большая часть электронов имеет волновой вектор вблизи фермиевского (плотность состояний в ферми-газе растёт с энергией, для заполненных при  $T=0$  состояний в модели ферми-газа она имеет максимум на поверхности Ферми), откуда:

$$U_{min} \sim -\frac{e^2 k_F}{4\pi} = -\frac{e^2 \sqrt[3]{3\pi^2 n}}{4\pi} \simeq -\frac{e^2}{4} \sqrt[3]{n}$$

С точностью этой оценки работа выхода равна глубине этой потенциальной ямы для электрона, т.е.  $A = |U_{min}|$  . Для характерной концентрации электронов в металле  $n \simeq 10^{23} \text{ 1/см}^3$  получаем оценку  $A = 1.7 \text{ эВ}$  . Действительно, для металлов работа выхода измеряется несколькими электрон-вольтами (см. таблицу 1)

Таблица 1: Концентрация электронов и работа выхода для некоторых металлов. Данные для концентрации цитируются по [1], данные для работы выхода по [9] (данные по работе выхода взяты для поликристаллов)

Металл	Работа выхода, эВ	концентрация электронов, $\times 10^{22}$ 1/см <sup>3</sup>	Металл	Работа выхода, эВ	концентрация электронов, $\times 10^{22}$ 1/см <sup>3</sup>
Li	2.38	4.70	Ca	2.80	4.60
Na	2.35	2.65	Sr	2.35	3.56
K	2.22	1.49	Ba	2.49	3.20
Rb	2.16	1.15	Zn	4.24	13.10
Cs	1.81	0.91	Cd	4.1	9.28
Cu	4.40	8.45	Al	4.25	18.06
Ag	4.3	5.85	Ga	3.96	15.30
Au	5.10	5.90	In	3.8	11.49
Be	3.92	24.2	Pb	4.0	13.20
Mg	3.64	8.60	Sn (для белого олова)	4.38	14.48

Графически связь работы выхода и концентрации представлена на рисунке 6. Сформулированная выше модель заведомо не претендует на предсказание численного множителя: так что двукратное отличие предсказания от наблюдаемых величин легко можно списать на грубость выбора параметра обрезания. Тем не менее, данные находятся в хорошем качественном согласии с нашей простой моделью: работа выхода растёт с концентрацией свободных электронов в металле примерно по закону  $A \propto \sqrt[3]{n}$ .

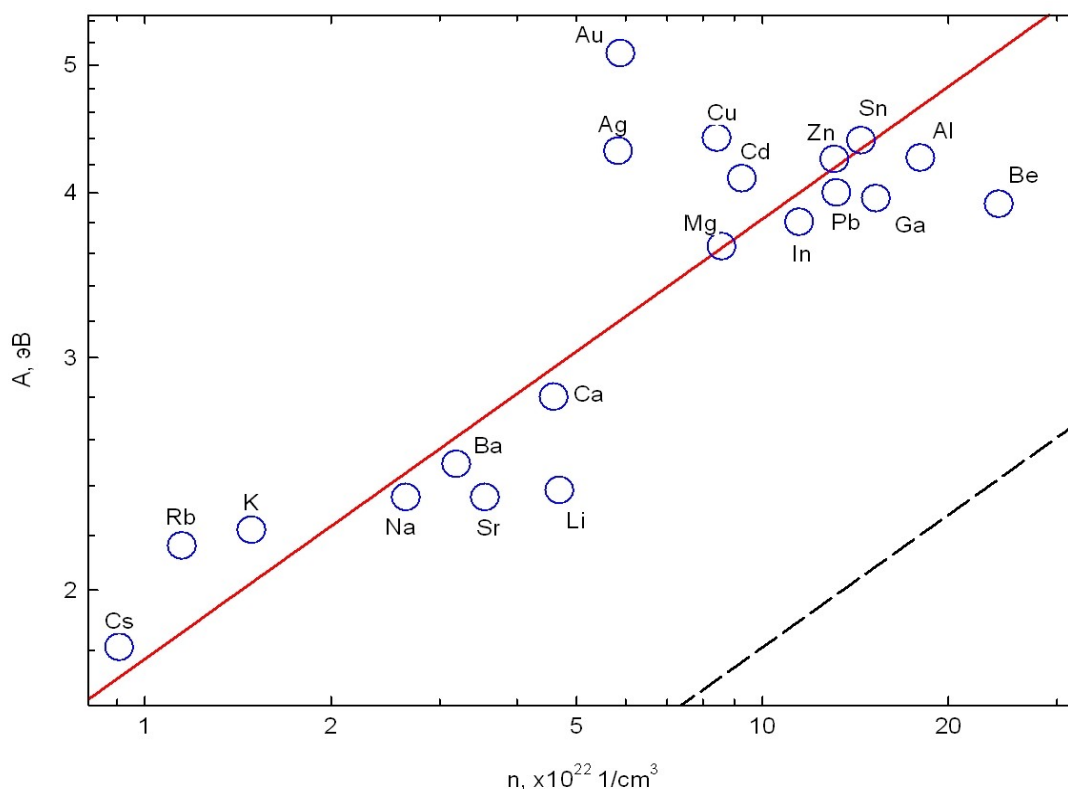


Рисунок 6: Связь между работой выхода и концентрацией свободных электронов для различных металлов. Использованы данные из таблицы 1. Пунктирная линия: результат сделанной выше оценки. Сплошная прямая: наилучшая подгонка по закону  $\sqrt[3]{n}$ .

Другим доказательством существования поверхности Ферми является наличие целого спектра фотоэлектронов при облучении катода светом с энергией кванта  $h\nu > A_{\text{вых}}$ : электроны, выбиваемые с поверхности Ферми имеют максимальную энергию  $E_{\text{max}} = h\nu - A_{\text{вых}}$ , электроны, энергия которых на  $h\nu - A_{\text{вых}}$  меньше энергии Ферми покидают катод с нулевой энергией. Распределение фотоэлектронов по энергиям оказывается очевидным образом связано с числами заполнения соответствующих состояний и с плотностью состояний при этих энергиях электронов (рисунок 7) [10].

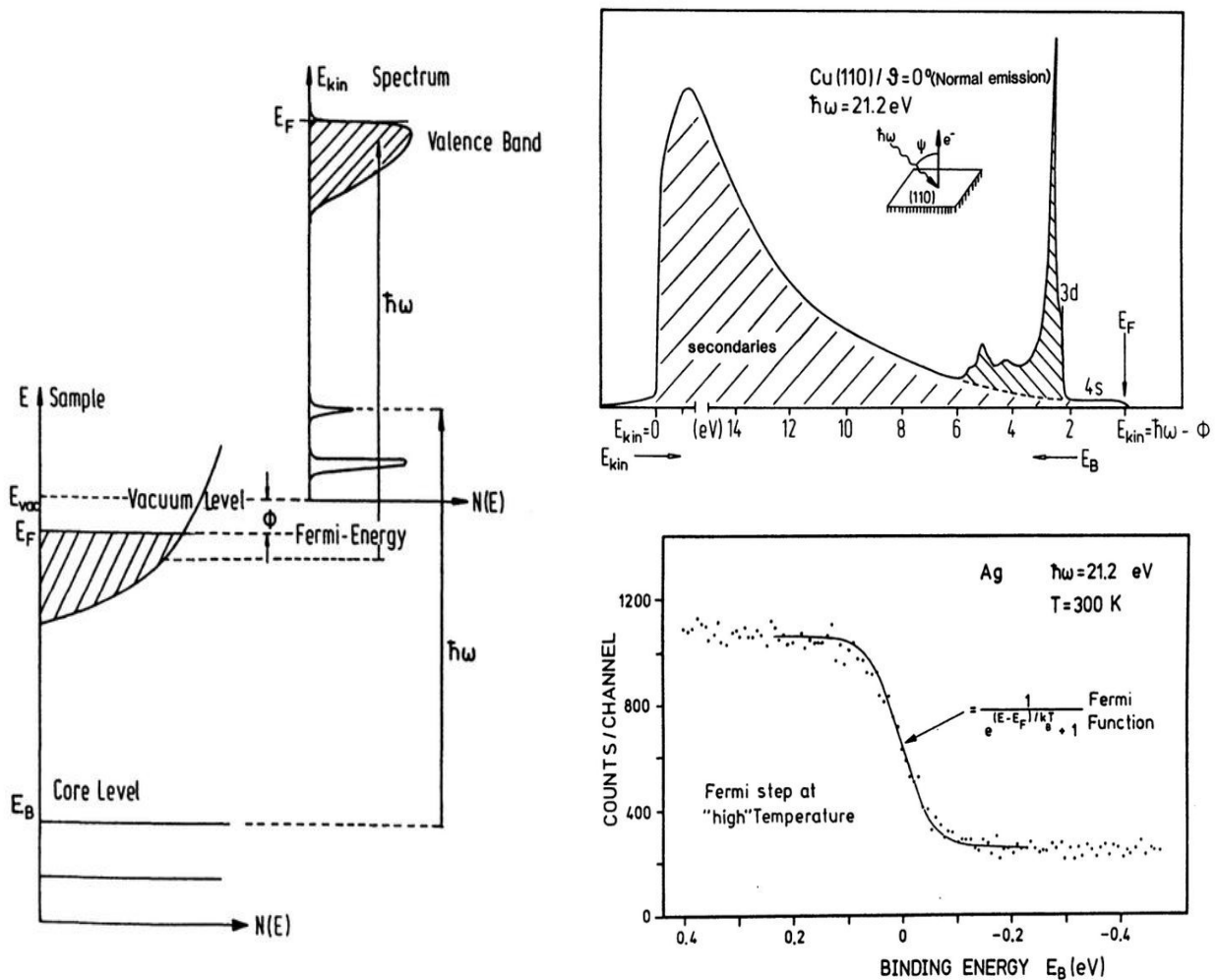


Рисунок 7 Слева: схема спектра электронов в металле и связь спектра электронов в металле с энергетическим спектром фотоэлектронов. Справа сверху: пример спектра фотоэлектронов из медного катода при освещении источником ультрафиолетового света с энергией кванта 21.2эВ. Справа внизу: граница спектра фотоэлектронов из серебряного фотокатода, отражающая форму функции распределения при комнатной температуре. Из книги [10].

В реальном металле (рисунок 7) картина распределения фотоэлектронов по энергии оказывается более сложной: при достаточно большой энергии кванта возможен не только фотоэффект из «моря» свободных электронов, но и выбивание остающихся локализованными электронов внутренних оболочек атомов или электронов глубоко лежащих валентных зон. Кроме того, из-за конечности глубины проникновения излучения в материал катода, может оказаться, что получивший энергию фотона электрон имеет достаточно энергии, чтобы не только самому покинуть фотокатод, но и выбить один или несколько вторичных электронов. Это приводит к появлению на спектре фотоэлектронов узких пиков, связанных с локализованными электронами и дополнительного фона вторичных фотоэлектронов. Детальный анализ этих данных выходит за рамки нашего изложения, отметим здесь только, что для фотоэлектронов с максимальной кинетической энергией — то есть электронов, выбитых с самых высокоэнергетических состояний вблизи поверхности Ферми — функция распределения фотоэлектронов по энергии в точности описывается «размытой ступенькой» распределения Ферми-Дирака с температурой опыта (рисунок 7).

## Энергия и теплоёмкость идеального ферми-газа.

### Энергия ферми-газа при $T=0$ . Давление ферми-газа.

Энергия ферми газа при нулевой температуре находится непосредственным интегрированием по ферми-сфере. Мы рассматриваем нерелятивистский случай и считаем  $S=1/2$ , ориентируясь на задачи физики твёрдого тела. Релятивистский случай разобран, например, в [5].

Итак, для энергии:

$$E = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int n(E) \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3 k = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2\pi \hbar^2}{m} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{m} = \frac{V}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{5/3} = \\ = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} = \frac{3}{5} N E_F$$

Эти вычисления можно несколько сократить, пользуясь введённым понятием плотности состояний (ответ, конечно же, не изменится):

$$E = \int_0^{E_F} E D(E) dE = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} N E_F$$

Отсюда можно найти давление ферми-газа по общему соотношению  $P = -\frac{\partial E}{\partial V}$  :

$$P = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3} = \frac{2}{5} n E_F$$

Это давление ферми-газа оказывается, например, силой, противостоящей гравитационному сжатию нейтронных звёзд.

### Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Качественные соображения.

Для определения теплоёмкости вырожденного ферми-газа необходимо вычислять энергию при конечной температуре, что представляет определённые технические сложности. Поэтому имеет смысл сформулировать некоторые качественные результаты.

Для вырожденного ферми-газа конечная температура оказывает влияние только на распределение электронов вблизи поверхности Ферми, то есть изменение энергии с изменением температуры связано только с перераспределением частиц внутри тонкого слоя вблизи  $E = \mu$ . Толщина этого слоя в энергетических единицах порядка температуры. Это означает, что при конечной температуре энергия небольшого числа ферми-частиц  $\Delta N \simeq D(E_F) T$  (здесь  $D(E_F)$  - плотность состояний на уровне ферми) частиц увеличилась на величину примерно  $T$ .

То есть, зависимость полной энергии ферми-газа от температуры имеет вид

$$E(T) = E_0 + a D(E_F) T^2 = E_0 + a \frac{3N}{2E_F} T^2$$

где  $a$  - число порядка 1.

Откуда получаем оценку для теплоёмкости (для совместимости с литературой возвращаем в запись постоянную Больцмана)

$$C(T) \sim 3N k_B \frac{k_B T}{E_F} .$$

Этот результат можно трактовать как то, что в тепловых процессах участвует только небольшая доля  $\sim \frac{T}{E_F}$  от всех электронов.

Для металлов энергия Ферми соответствует температурам в десятки тысяч градусов, поэтому при температурах порядка дебаевской электронный вклад в теплоёмкость заведомо меньше решётчного (высокотемпературный предел решётчной теплоёмкости — закон Дюлонга и Пти — равен  $3N k_B$ ). Однако при понижении температуры решётчная теплоёмкость спадает быстрее (закон Дебая  $T^3$ ). Характерная температура, при которой электронный и решётчный вклады сравниваются может быть оценена как

$$\frac{12}{5} \pi^4 N_{\text{ячеек}} k_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \sim 3N_{\text{электронов}} k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

$$T^2 \sim \frac{1}{100} \frac{\Theta^3}{E_F/k_B}$$

$$T \sim \frac{1}{10} \sqrt{\frac{\Theta^3}{E_F/k_B}} \sim 3\text{K}$$

Для оценки предположено, что имеется один электрон на элементарную ячейку,  $\Theta = 300\text{ K}$ ,  $E_F/k_B = 30000\text{ K}$ . Таким образом при низких и сверхнизких температурах (порядка кельвина и менее) электронный вклад в теплоёмкость в обычных металлах оказывается доминирующим.

Низкотемпературная теплоёмкость металла может быть описана суммой электронного и решётчного вкладов  $C = aT + bT^3$ . Стандартным способом поиска такой зависимости является построение зависимости отношения  $C/T$  от  $T^2$ , которая должна быть линейной (см. рис. 8).

### **Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Точный результат.**

Получим точный результат для теплоёмкости вырожденного ферми-газа. Следующие рассуждения следуют [11]. Несколько иной путь вычислений (приводящий, конечно же, к тому же результату) приведён в [5][6].

Изменение энергии при конечной температуре по сравнению с нулевой температурой равно

$$\Delta E = \int_0^{\infty} E n(E) D(E) dE - \int_0^{E_F} E D(E) dE .$$

Кроме этого есть условие постоянства числа частиц  $N = \int_0^{\infty} n(E) D(E) dE$ .

Дифференцируем оба равенства по температуре:

$$C = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^{\infty} E \frac{\partial n(E)}{\partial T} D(E) dE$$

$$0 = \int_0^{\infty} \frac{\partial n(E)}{\partial T} D(E) dE$$

Домножая второе равенство на  $E_F$  и вычитая, получим:



$$C = \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial n(E)}{\partial T} D(E) dE .$$

Для вырожденного ферми-газа (как уже использовалось при рассмотрении температурной зависимости химпотенциала) функция  $\frac{\partial n}{\partial T}$  отлична от нуля только в окрестности  $E = \mu$  .

При низких температурах можно пренебречь температурной зависимостью химпотенциала<sup>12</sup> и считать его равным фермиевской энергии.

Таким образом, под интегралом стоит произведение функции с резким максимумом на  $E_F$  , функции обращаемой в ноль на  $E_F$  и функции  $D(E)$  плавной в окрестности  $E_F$  . В низкотемпературном пределе мы можем заменить плотность состояний её значением на уровне энергии Ферми и вынести из-под интеграла. Далее пользуясь уже полученным значением для производной функции распределения (см. также сноску ниже) получаем для теплоёмкости:

$$C = D(E_F) \frac{1}{4T^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{ch^2 \frac{x}{2T}} x^2 dx = 2 D(E_F) T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi^2}{ch^2 \xi} d\xi = 3N \frac{T}{E_F} \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{E_F} ,$$

где  $x = E - E_F$  , пределы расширены до  $-\infty$  пользуясь острым максимумом интегрируемой функции при  $x = 0$  , табличный интеграл  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2}{ch^2 \xi} d\xi = \frac{\pi^2}{6}$  .

Для совместимости с литературой перепишем окончательный ответ, возвращая постоянную Больцмана:

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{E_F} = \gamma \frac{N}{N_A} T , \text{ где } \gamma = \frac{\pi^2}{2} N_A \frac{k_B^2}{E_F} = \frac{\pi^2 m N_A k_B^2}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m R k_B}{\hbar^2 n^{2/3}} .$$

Точный ответ отличается от ответа, полученного при качественных рассуждениях, в полтора раза.

Отметим также, что полученный нами результат для теплоёмкости может быть записан в более общем виде:

$$C = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) T$$

Такая форма записи нигде не использует представления о размерности пространства, типе или виде спектра фермионов — эта информация содержится в плотности состояний на уровне Ферми. Поэтому эта формула может быть применена к любым вырожденным ферми-системам.

<sup>12</sup> Как было показано при анализе температурной зависимости химпотенциала

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{e^{\frac{E-\mu}{T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1\right)^2} \left( \frac{E-\mu}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) = \frac{1}{4T} \frac{1}{ch^2 \frac{E-\mu}{2T}} \left( \frac{E-\mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) .$$

Для частиц, затронутых тепловым движением  $\frac{E-\mu}{T} \sim 1$  , а  $\frac{\partial \mu}{\partial T} \sim \frac{T}{\mu} \ll 1$

## Примеры измерения теплоёмкости ферми-систем.

### Нормальный металл.

В обычном металле, имеющем кристаллическую решётку, помимо вклада в теплоёмкость от свободных электронов присутствует и вклад от фононов (колебаний решётки). Экспериментально наблюдается линейный ход теплоёмкости при температурах ниже, типично, 1К, либо линейная добавка к теплоёмкости при высоких температурах, когда фононный вклад стремится к высокотемпературному пределу. Для низкотемпературных данных оказывается удобно представлять сумму электронного и фононного вкладов  $C = \gamma T + \beta T^3$  в координатах  $\frac{C}{T}$  как функции  $T^2$ . При этом пересечение с осью ординат даст значение постоянной  $\gamma$ , а из наклона получающейся прямой можно извлечь дебаевскую температуру.

Представленные ниже на рисунке 8 экспериментальные данные взяты из книги [12].

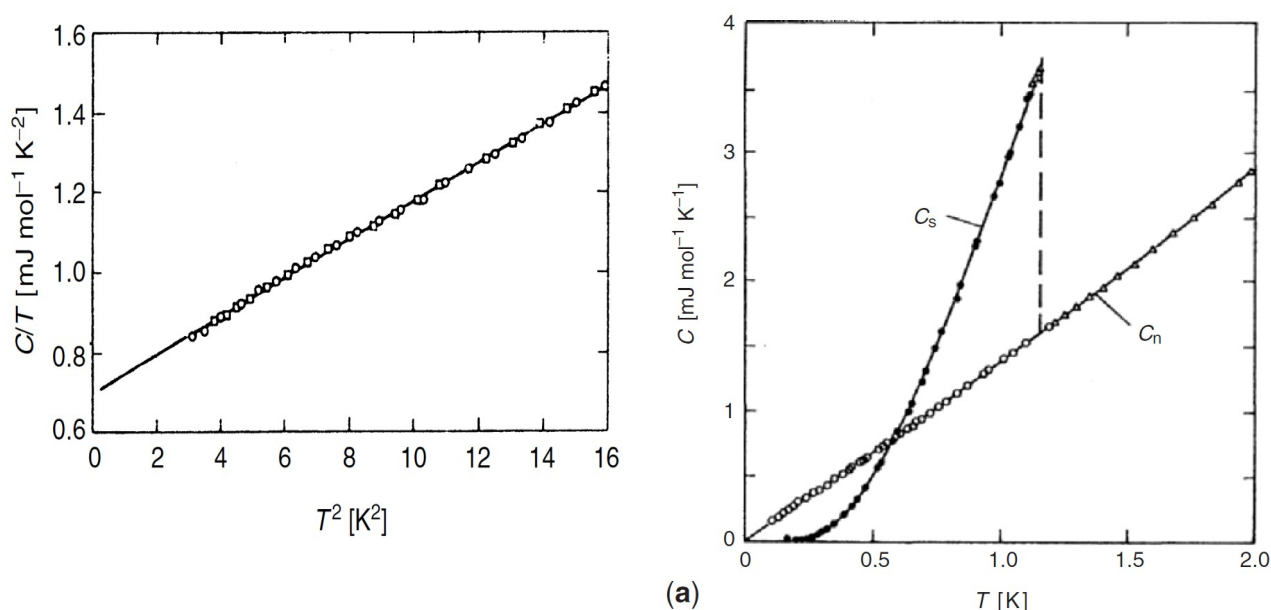


Рисунок 8: Слева: теплоёмкость меди при низких температурах. Справа: теплоёмкость алюминия в нормальной и сверхпроводящей фазах (для измерения в нормальной фазе переход в сверхпроводящее состояние подавлялся магнитным полем). Из книги [12].

Из рисунка видно, что у двух типичных металлов: меди и алюминия, низкотемпературная теплоёмкость действительно содержит вклад линейный по температуре и коэффициент  $\gamma$  оказывается около  $1 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ . Значения этого коэффициента для типичных хороших металлов равны [12]:

- для меди  $0.691 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ ,
- для алюминия  $1.35 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ ,
- для серебра  $0.640 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ ,
- для золота  $0.689 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ <sup>13</sup>.

<sup>13</sup> Для различных чистых материалов [1] значения параметра  $\gamma$  меняются от  $0.008 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  для висмута до чисел  $\sim 10 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  для ванадия, лантана, скандия. Для большинства «хороших» металлов наблюдаются значения от  $0.6 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  до

Концентрации электронов в хороших металлах определяются числом валентных электронов у составляющих их атомов (по одному у меди, золота, серебра; три у алюминия), что позволяет независимо определить концентрации электронов по параметрам решётки. Они равны [1]: для меди  $8.45 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ , для золота  $5.90 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ , для серебра  $5.85 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ , для алюминия  $18.06 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ . Отсюда можно найти отношение эффективной массы к массе свободного электрона:

$$\frac{m^*}{m_0} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{k_B m_0} \times \frac{\gamma}{R} .$$

Подстановкой получаем для меди 1.37, для золота 1.08, для серебра 0.995, для алюминия 4.45. Отличие эффективной массы от массы «настоящего» электрона связано с взаимодействиями между электронами (а для электронов в металле — и с взаимодействием с ионным остовом) и показывает, что модель ферми-газа является только приближением.

### Жидкий $^3\text{He}$ .

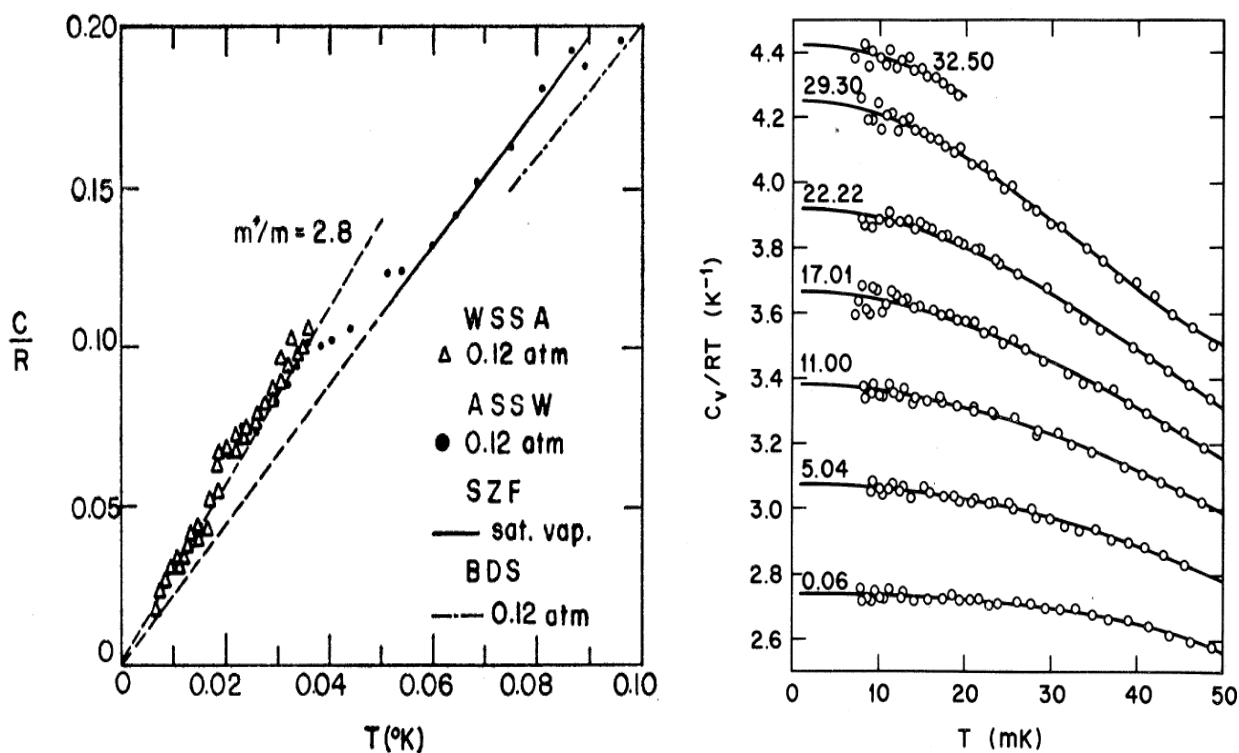


Рисунок 9: Слева: зависимость теплоёмкости гелия-3 от температуры при  $T < 100 \text{ мК}$ . Справа: зависимость отношения  $C/T$  от температуры при низких температурах при разном давлении.

Изотоп  $^3\text{He}$  является стабильным, но редким изотопом гелия, его концентрация в природе составляет  $\sim 10^{-6}$ . Практически весь гелий-3 для лабораторных целей производится искусственно как продукт распада трития  $^3_1\text{H} \rightarrow ^3_2\text{He} + e + \tilde{\nu}_e$ . В течении долгого времени источником трития служили выводимые из обращения термоядерные боеприпасы. В последнее время рассматриваются и по некоторой информации реализуются проекты производства трития специально для производства гелия-3.

В лабораторных и промышленных приложениях гелий-3 используется как ЯМР-зонд при

$$5 \text{ мДж/}(\text{моль} \cdot \text{K}^2) .$$

томографии лёгких, как наполняющий газ для детекторов нейтронов и как криогенная жидкость для получения сверхнизких температур.

Ядро изотопа гелия  ${}^3\text{He}$  состоит из двух протонов и одного нейтрона. Нуклоны занимают нижние уровни в системе ядерных оболочек, в результате спин ядра  $1/2$  определяется спином неспаренного нейтрона. Два электрона занимают первую s-орбиталь атома и суммарный электронный спин равен нулю. В результате полный спин всего атома оказывается равен  $1/2$  и атом является ферми-частицей. Более распространённый изотоп  ${}^4\text{He}$  содержит два нейтрона, спин ядра оказывается равен нулю, поэтому атом гелия-4 оказывается бозе-частицей. В результате физические свойства этих двух изотопов при низких температурах принципиально различаются.

Инертность гелия приводит к тому, что взаимодействие между атомами мало. В то же время малая атомная масса (и «мелкость» потенциала взаимодействия) приводит к большой амплитуде нулевых колебаний атомов гелия в кристалле, которая оказывается порядка межатомного расстояния. В результате гелий-3 (равно как и гелий-4) остаётся при атмосферном давлении в жидком состоянии вплоть до абсолютного нуля, а кристаллизуются оба изотопа только при приложении дополнительного давления около 30 атмосфер (см. фазовую диаграмму на рисунке 10).

Таким образом, при очень низких температурах жидкий гелий-3 образует систему достаточно слабо взаимодействующих ферми-частиц. Эта система при сверхнизких температурах оказывается очень чистой (возможные примеси просто сорбируются холодными стенками экспериментальной ячейки), а нейтральность частиц и слабость взаимодействий делают систему близкой к идеальной.

Оценим температуру вырождения ферми-газа для параметров гелия-3. Плотность<sup>14</sup> жидкого гелия-3 при низких температурах меняется от  $0.082 \text{ г/см}^3$  при низких давлениях до  $0.114 \text{ г/см}^3$  при давлении 28 атмосфер [14]. Для температуры вырождения имеем:

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2 m k_B} (3 \pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2 k_B} \frac{(3 \pi^2 \rho)^{2/3}}{m^{5/3}} \approx 6 \text{ К} .$$

Таким образом, модель вырожденного ферми-газа может быть применима только при низких температурах в доли кельвина и ниже<sup>15</sup>.

Данные по теплоёмкости<sup>16</sup> жидкого гелия-3 можно найти например в работах [15], [13] (рисунок 9). Видно, что действительно при самых низких температурах наблюдается

линейная по температуре теплоёмкость с наклоном  $\frac{C_u}{RT} \approx 2.75 \frac{1}{\text{К}}$ . Для плотности  $0.082 \text{ г/см}^3$  концентрация реальных атомов гелия-3 составляет  $n = 1.63 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ , откуда для эффективной массы ферми частицы получим. То есть эффективная масса оказывается заметно отличающейся от массы свободного атома гелия-3. Это отличие связано с взаимодействием атомов, наглядная трактовка которого может быть представлена как увлечение атомом при движении некоторого количества других атомов. Эффективная масса в гелии-3 заметно зависит от давления, при повышении давления до примерно 30 атмосфер она

14 Аналогичная оценка может быть получена и без использования табличных значений для плотности из простых соображений, что расстояние между атомами в жидкости порядка нескольких ангстрем.

15 Получение таких температур в специализированных лабораториях не является принципиально сложным: температуры выше 10-50 мК могут поддерживаться непрерывно при помощи криостатов растворения, а исследования необычных сверхтекучих фаз гелия-3 идут при температурах до 1-2 мК. Таким образом, имеется достаточно большое экспериментально доступное «окно температур», в котором гелий-3 является вырожденной ферми-системой.

16 Сразу отметим, что аккуратное измерение теплоёмкости при столь низких температурах требует специальных технических методов, описание использовавшегося калориметра можно найти например в [15].

увеличится примерно вдвое (рисунок 9).

## Энтропия ферми-газа и кривая плавления в $^3\text{He}$ .

С линейностью теплоёмкости гелия-3 при низких температурах связан один красивый термодинамический эффект, известный как эффект Померанчука. Подробный обзор этого эффекта может быть найден в литературе, в качестве общедоступного обзора можно использовать нобелевскую лекцию Ричардсона [16].

Напомним известное из термодинамики соотношение Клайперона-Клаузиуса для кривой равновесия фаз:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2},$$

где  $S_{1,2}$  и  $V_{1,2}$  - молярные энтропии и объёмы двух фаз. Обычно твёрдая фаза плотнее жидкой<sup>17</sup> и «более упорядочена», то есть в твёрдой фазе и молярный объём и молярная энтропия меньше чем в жидкости, поэтому обычно кривая плавления идёт в сторону повышения температуры при повышении давления.

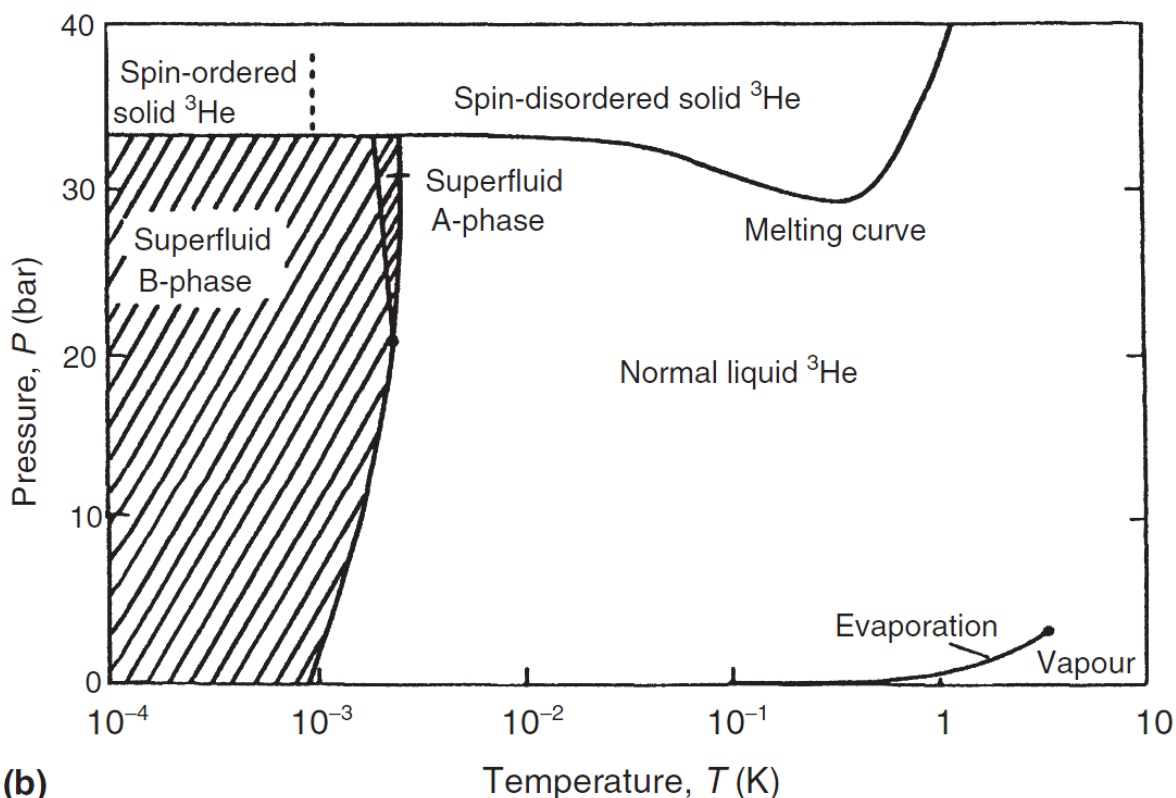


Рисунок 10: Фазовая диаграмма гелия-3 при низких температурах. Эффект Померанчука обуславливает рост давления плавления с охлаждением при температурах ниже 0.3К. Из книги [12].

Для гелия-3 эксперимент показывает, что плотность твёрдой фазы оказывается больше плотности жидкости, как для «нормальных» веществ. Однако с энтропией всё оказывается сложнее. Для твёрдой фазы при температурах выше 10мК и ниже долей кельвина основным

<sup>17</sup> Конечно, есть известное исключение из этого правила в виде обычной воды при температурах ниже 4 °С, когда плотность жидкости оказывается больше плотности льда, но для гелия-3 физика оказывается другой.

вкладом в энтропию является разупорядочение локальных магнитных моментов ядер гелия<sup>18</sup>, с этим разупорядочением связана конечная энтропия  $S = \ln(2S + 1) = \ln 2 \approx 0.69$  (на атом).

Энтропия жидкой фазы при очень низких температурах может быть посчитана в модели ферми-газа:  $S(T) = \int_0^T \frac{C}{T} dT$ . Подставляя экспериментальное значение (см. рис. 9)

$\frac{C_{\mu}}{RT} \approx 2.75 \frac{1}{K}$  на атом (при низких давлениях), получаем для энтропии жидкой фазы  $S(T) \approx 2.75 T$  (температура в кельвинах). Это означает, что при температурах ниже  $\approx 0.25 K$  энтропия жидкой фазы гелия-3 окажется меньше энтропии твёрдой фазы. Следовательно, при низких температурах кривая плавления гелия-3 изменит свой наклон. Такое поведение кривой плавления действительно наблюдается (рисунок 10).

Эффект Померанчука использовался как один из способов получения сверхнизких температур [16], [12]: при сжатии ячейки, содержащий находящиеся в равновесии твёрдую и жидкую фазы, температура ячейки будет понижаться. В рамках нашего изложения его наблюдение является одной из независимых проверок нашего представления о ферми-газе и ферми-жидкости.

### Системы «тяжёлых фермионов».

В качестве более экзотического примера ферми-системы можно рассмотреть так называемые «тяжелофермионные» проводники («heavy fermions» в англоязычной литературе) [17].

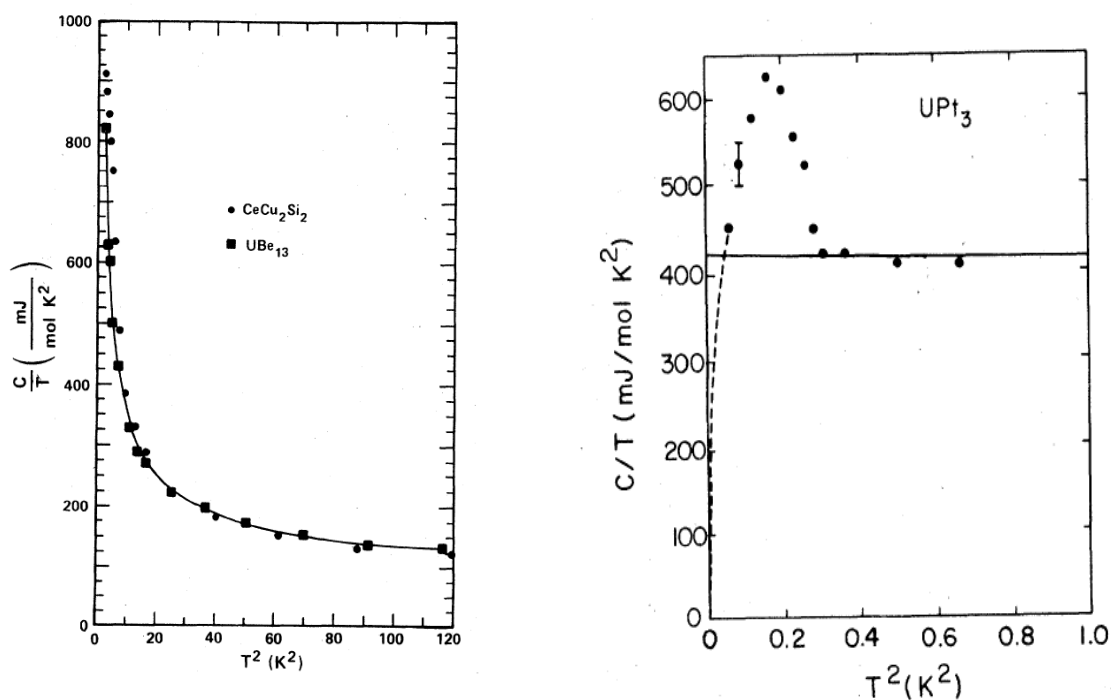


Рисунок 11: Низкотемпературные теплоёмкости некоторых из «тяжелофермионных» систем. Из обзора [17].

Этот класс сложных соединений (представителями которого являются соединения  $CeCu_2Si_2$ ,  $UPt_3$ ,  $CeCu_6$  и другие) активно исследуется с 1979 года, когда в таких соединениях были обнаружены необычные типы сверхпроводимости. С этим связана отдельная область физики, однако для нашего курса эти соединения интересны как пример проводников с очень

18 Твёрдый гелий-3 упорядочивается антиферромагнитно при температурах около 1 мК.

большими значениями параметра  $\gamma$  (рисунок 11), величина этого параметра достигает нескольких сотен мДж/(моль·К<sup>2</sup>) и даже тысячи мДж/(моль·К<sup>2</sup>) для рекордных соединений (в то время как для типичных металлов эта величина составляет порядка 1 мДж/(моль·К<sup>2</sup>)) при низких температурах.

Вспоминая, что  $\frac{m^*}{m_0} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{k_B m_0} \times \frac{\gamma}{R}$ , и учитывая, что концентрация электронов в этих соединениях несколько меньше, чем в хороших проводниках, получим, что электроны оказываются действительно «тяжёлыми»: их эффективная масса должна составлять  $\sim 10^2$  от массы свободного электрона.

## Возбуждения в вырожденных ферми-системах и вырожденные ферми-системы с взаимодействием.

### Электронные и «дырочные» возбуждения в вырожденном ферми-газе.

Выше рассматривался вырожденный идеальный ферми-газ: система невзаимодействующих ферми-частиц при температуре много меньшей температуры Ферми. Мы видели, что термодинамические характеристики такого ферми-газа можно получить используя функцию распределения  $n(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$ . Эти вычисления сводятся к вычислению среднего желаемой величины с учётом плотности состояний и функции распределения.

Для идеального газа такие вычисления возможны, хотя иногда и трудоёмки. Их можно упростить, если изменение функции распределения с температурой описать на другом языке, который оказывается принципиально важным при рассмотрении систем с взаимодействием.

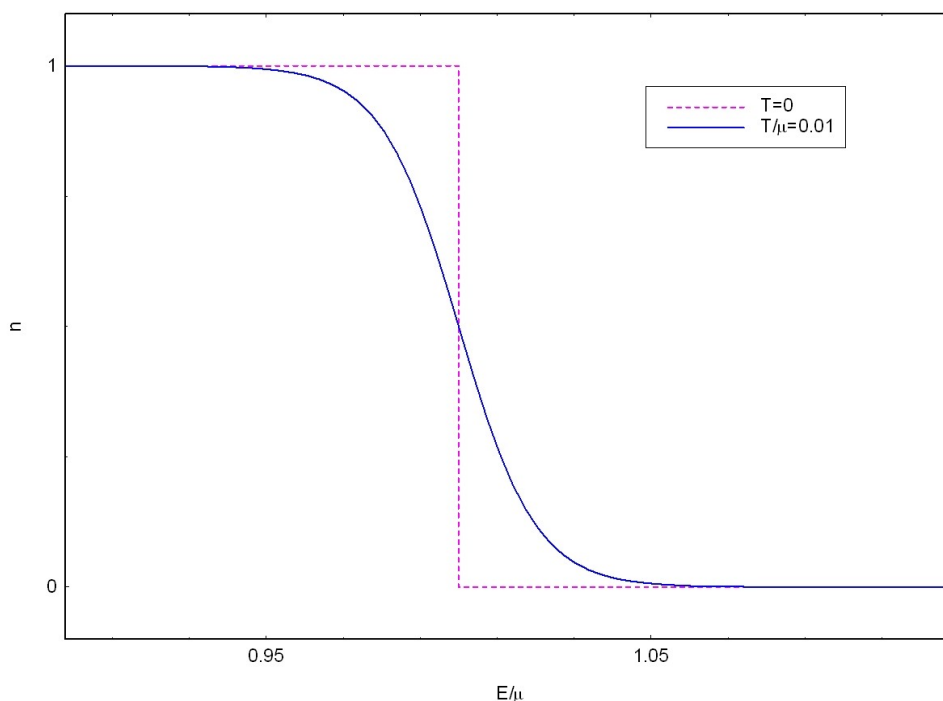


Рисунок 12: Сравнение функции распределения ферми-газа при низкой и при нулевой температуре.

Сравним функции распределения при нулевой температуре и некоторой малой температуре  $T \ll E_F$  (рисунок 12). Если считать плотность состояний в узкой окрестности энергии Ферми постоянной, то это изменение можно описать не только как переход некоторого количества частиц из состояний с  $E < \mu$  в состояния с  $E > \mu$ , но и как появление на фоне «вакуума», описываемого функцией распределения при нулевой температуре, пары «частица»-«античастица». Частица создаётся вне ферми-сферы, а античастица внутри ферми-сферы, образуя там свободное состояние. Эти рассуждения аналогичны введению понятия античастиц в теории элементарных частиц.

Формально можно далее рассматривать свойства нашей ферми-системы при конечной температуре как свойства газа этих частиц и античастиц. В тепловом равновесии частица и античастица рождаются парами, однако в принципе возможны и неравновесные состояния, в которых искусственно создаётся избыток частиц или античастиц.

Такие частицы и античастицы можно рассматривать как элементарные возбуждения ферми-системы. В случае ферми-газа создание такого возбуждения эквивалентно добавлению или изъятию одной частицы. При наличии же взаимодействия между частицами возбуждения становятся коллективными и о них говорят как о квазичастицах. Иногда о квазичастицах типа частиц говорят как о возбуждениях электронного типа, а о квазичастицах типа античастиц как о возбуждениях «дырочного» типа.

Так как частицы и античастицы появляются (при тепловых процессах) только в узком слое вблизи поверхности Ферми, то их энергию удобно отсчитывать от уровня Ферми. Энергия частиц равна тогда

$$\varepsilon_q = \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} = V_F(p - p_F) \quad ,$$

а энергия античастиц по определению

$$\varepsilon_a = \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = V_F(p_F - p) \quad .$$

Энергия античастиц также положительна, так как энергия неравновесного состояния с одной античастицей (с одним вакантным местом внутри ферми-сферы) больше чем энергия того же количества электронов в основном состоянии: энергию такой системы можно понизить, перенеся одну частицу с поверхности Ферми на вакантное место. Также легко проверить, что такой выбор направления отсчёта энергии античастиц позволяет сохранить правильную связь между работой по переносу «реальной» частицы из состояния с импульсом  $p_1 < p_F$  в состояние с импульсом  $p_2 > p_F$  с энергией создаваемых частицы и античастицы:

$$A = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} + \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} = \varepsilon_q(p_2) + \varepsilon_a(p_1)$$

Числа заполнения для частиц  $n = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_q/T} + 1} \quad ,$

числа заполнения для античастиц  $n = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-E)/T} + 1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_a/T} + 1} \quad .$

Все формулы можно объединить, определив энергию квазичастиц как  $\varepsilon = V_F |p - p_F| \quad .$

Получившиеся функции распределения представляют собой распределение Ферми с нулевым химпотенциалом — что совершенно естественно, так как эти частицы и античастицы рождаются из «вакуума» переформулированной задачи до достижения теплового равновесия системы. Частицы и античастицы являются фермионами (по построению не может быть двух



частиц (античастиц) в одном квантовом состоянии). Однако при низких температурах равновесное количество частиц и античастиц оказывается мало — оно является функцией температуры (как, например, число фотонов теплового излучения или число фононов). Поэтому при низких температурах свойства нашей системы из большого числа «реальных» ферми-частиц можно будет описывать свойствами разреженного газа элементарных возбуждений.

Применим этот язык для вычисления теплоёмкости ферми-газа при низких температурах. На языке квазичастиц энергия равновесного состояния (отсчитываемая от уровня Ферми)

$$E = 2 \int_0^{\infty} \epsilon n(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon, \text{ где множитель 2 учитывает равные вклады частиц и античастиц в}$$

равновесном состоянии. Плотность состояний при  $\epsilon=0$ , очевидно, совпадает с плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

Далее для теплоёмкости, занося дифференцирование по температуре под интеграл:

$$C = \frac{dE}{dT} = 2 D(E_F) \int_0^{\infty} \epsilon \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial T} d\epsilon = 2 T D(E_F) \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = 4 T D(E_F) \int_0^{\infty} \frac{\xi^2}{ch^2 \xi} d\xi = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) T.$$

Здесь мы воспользовались тем, что при низких температурах производная

$$\frac{\partial n(\epsilon)}{\partial T} = \frac{\epsilon}{T^2} \frac{e^{\epsilon/T}}{(e^{\epsilon/T} + 1)^2}$$

имеет острый максимум при  $\epsilon=0$  (расходится как  $1/\epsilon$ ), поэтому все подынтегральные функции, не имеющие особенности и не обращающиеся в ноль при  $\epsilon=0$  должны быть заменены на своё значение в нуле.

### **Качественное представление о роли взаимодействий в вырожденной ферми-системе.**

В реальных системах частицы всегда взаимодействуют друг с другом или с окружением. При таком взаимодействии происходит обмен энергией с некоторым характерным масштабом

$U_{\text{вз}}$  (мы полагаем это взаимодействие достаточно слабым, чтобы можно было продолжать использовать представления о ферми-газе как исходное приближение). Принцип Паули, однако, играет ключевую роль для оценки эффекта от наличия таких взаимодействий.

Итак, рассмотрим взаимодействие частиц как слабое возмущение. Из-за действия принципа Паули при  $T=0$  только частицы с исходными энергиями отличающимися от энергии Ферми на величину порядка  $U_{\text{вз}}$  могут взаимодействовать друг с другом или с внешним окружением. Действительно, частица, лежащая в глубине ферми-сферы (в исходном состоянии с энергией  $E_0$ ) не может поглотить или отдать энергию  $U_{\text{вз}}$ , так как при этом её энергия должна стать равной  $E_0 \pm U_{\text{вз}}$ , а такие состояния уже заняты (числа заполнения  $n=1$ ). Таким образом, при учёте слабого взаимодействия между частицами произойдут небольшие изменения в заполнении состояний в окрестности поверхности Ферми.

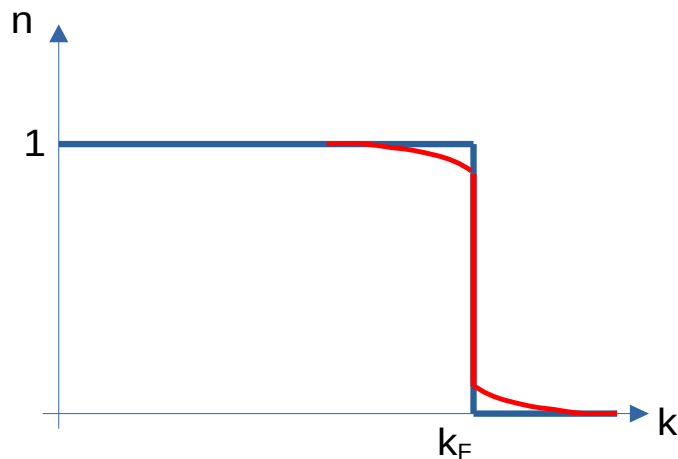


Рисунок 13 Схематическое изображение функции распределения по импульсам при  $T=0$  для идеального ферми-газа (синяя «ступенька») и для системы ферми-частиц с взаимодействием (красная кривая).

В импульсном пространстве это приведет к тому, что окажется свободна часть состояний при  $k < k_F$  и окажется заполнена часть состояний при  $k > k_F$ : проигрыш в «кинетической» части энергии при этом компенсируется выигрышем в энергии взаимодействия. Однако при этом функция распределения по волновому вектору сохраняет при  $T=0$  скачок при некотором значении волнового вектора (по определению являющимся фермиевским волновым вектором для системы с взаимодействием).

Более строго эффекты взаимодействия фермионов описываются теорией ферми-жидкости (см. [6], [18]), предложенной Ландау из феноменологических соображений и обоснованной впоследствии строго. Принципиальной оказывается возможность рассматривать элементарные возбуждения в ферми-жидкости (системе с взаимодействием) как долгоживущие квазичастицы типа частиц или античастиц, аналогично тому как мы это сделали выше для ферми-газа. На качественном уровне эти квазичастицы можно воспринимать как возбуждения электронного или дырочного типа в ферми-газе, однако из-за эффекта взаимодействий эффективные массы этих квазичастиц могут отличаться (и обычно отличаются) от массы исходных частиц. В частности, из возможности построения долгоживущих квазичастичных возбуждений сразу следует, что и для системы слабо взаимодействующих ферми-частиц теплоёмкость  $C = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) T$ .

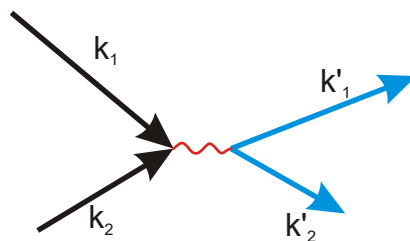


Рисунок 14: Схема рассеяния двух частиц в результате взаимодействия между ними.

Другим следствием запрета Паули является то, что длины свободного пробега частиц в плотной системе фермионов оказываются большими. Для случая слабого взаимодействия между частицами вырожденного ферми-газа это легко показать. Если  $\sigma_0$  - сечение рассеяния частиц друг на друге и  $n$  - их концентрация, то для классического газа длина

пробега будет определяться известным соотношением  $l \simeq \frac{1}{n\sigma_0}$ .

Однако в вырожденном почти идеальном ферми-газе из-за действия запрета Паули рассеяние  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2$  (рисунок 14) возможно только если конечные состояния не заняты. Из этого в силу законов сохранения энергии и импульса следует, что запрет Паули препятствует рассеянию при взаимодействии с частицами, лежащими в глубине сферы Ферми (так как при этом неизбежно после рассеяния хотя бы одна из частиц должна остаться в глубине ферми-сферы), и реально могут участвовать в процессах рассеяния только частицы, которые в импульсном пространстве находятся в размытом тепловыми процессами слое вблизи поверхности Ферми. То есть обе частицы с волновыми векторами  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  должны лежать в этом слое, следовательно вероятность рассеяния уменьшается<sup>19</sup> в  $\left(\frac{T}{T_F}\right)^2$  раз.

Откуда для длины пробега получаем  $l \sim \frac{1}{n\sigma_0} \left(\frac{T_F}{T}\right)^2$  и при низких температурах даже при наличии взаимодействия длина пробега окажется большой.

### Критерий идеальности ферми-газа.

Условие идеальности газа заключается в малости энергии взаимодействия по сравнению с кинетической энергией частиц — то есть с энергией Ферми.

В частности для кулоновского взаимодействия эта оценка даёт

$$\frac{e^2}{a} \sim e^2 n^{1/3} \ll E_F \sim \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}$$

$$n \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 \sim 10^{24} \text{ 1/см}^3,$$

где численная оценка сделана для массы электрона. В принципе, в системе с зарядами разных знаков (то есть в металле с положительно заряженным остовом) необходимо учитывать экранирование, но как мы увидим при более подробном рассмотрении металлов в металле радиус экранирования порядка межатомного, поэтому наша оценка оказывается верной.

Качественно важным (и несколько контринтуитивным) следствием из этого результата является то, что ферми-газ оказывается *тем идеальнее, чем он плотнее*. Количественно, можно отметить что даже в хороших металлах концентрация электронов  $\sim 10^{23} \text{ 1/см}^3$ , таким образом даже в хороших металлах газ электронов заведомо не идеален.

---

19 Напомним, что ширина размытого слоя в k-пространстве  $dk$  определяется условием  $T \sim \hbar^2 \frac{k_F}{m} dk$  и

отношение объёма размытого слоя к объёму ферми-сферы равно  $\frac{4\pi k_F^2 dk}{\frac{4}{3}\pi k_F^3} \sim \frac{dk}{k_F} \sim \frac{T}{T_F}$ .