

Московский физико-технический институт  
Кафедра общей физики

Лекция 3:

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ФЕРМИ-ГАЗА.

заметки к лекциям по общей физике

В.Н.Глазков

Москва

2018

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.....	4
Ферми- и бозе-частицы. Принцип Паули.....	4
Идеальный ферми-газ при $T=0$ .....	5
Идеальный ферми-газ при конечной температуре. Вырожденный ферми-газ.....	6
Плотность состояний.....	7
Зависимость химического потенциала вырожденного ферми-газа от температуры.....	8
Связь энергии Ферми и поверхности Ферми с некоторыми известными физическими явлениями.....	10
Электрохимический потенциал, контактная разность потенциалов, термоЭДС.....	11
Термоэлектрические эффекты†.....	15
Связь модели ферми-газа с работой выхода из металла.....	17
Энергия и теплоёмкость идеального ферми-газа.....	21
Энергия ферми-газа при $T=0$ . Давление ферми-газа.....	21
Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Качественные соображения.....	21
Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Точный результат.....	22
Примеры измерения теплоёмкости ферми-систем.....	24
Нормальный металл.....	24
Жидкий $^3\text{He}$ .....	25
Энтропия ферми-газа и кривая плавления в $^3\text{He}$ .....	27
Системы «тяжёлых фермионов».....	28

## 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)

## 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 элементарных частиц. Например, изотоп <sup>4</sup>He является бозоном (4 электрона, 2 протона и 2 нейтрона при сложении момента дают нулевой полный спин), а изотоп <sup>3</sup>He (содержащий всего один нейтрон) — фермионом, и это отличие приводит к принципиальному отличию физических свойств этих веществ. В основном мы будем рассматривать в качестве примера ферми-частиц электроны.

Принцип Паули определяет, например, почему при заполнении электронных уровней в атоме заполняются различные уровни энергии, вместо того чтобы собраться всем электронам в одном основном состоянии. Как мы увидим далее, и в системе большого (макроскопически большого) числа ферми-частиц наличие принципа Паули приводит к фундаментальным отличиям поведения такой системы от классических (не квантовых) представлений.

Основным примером системы с большим числом ферми-частиц в нашем курсе будут электроны в кристалле. Мы начнём с того, что будем считать их не взаимодействующими ни друг с другом, ни с ионным остовом кристалла. Это приближение вообще говоря не очевидно — в металле расстояние между электронами или от электрона до ближайшего иона порядка межатомного и кулоновская энергия взаимодействия была бы равна нескольким электронвольтам, то есть довольно большой. Оправданием этого приближения является то, что получаемые результаты (например описание вклада электронов в теплоёмкость) для хороших металлов окажется близко 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

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

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 (отличающиеся проекцией спина на выбранную ось). Это значит, что в состоянии с минимальной энергией  $E=0$  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  $1/2$ .

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

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

Скорость электронов на уровне Ферми называют *скоростью Ферми*

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.

$$V_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \sqrt{\frac{2 E_F}{m}} .$$

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 ( $E_F/k_B \approx 30000 \text{ K}$ )

### **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>4</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 разобранным 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 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.

<sup>4</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.

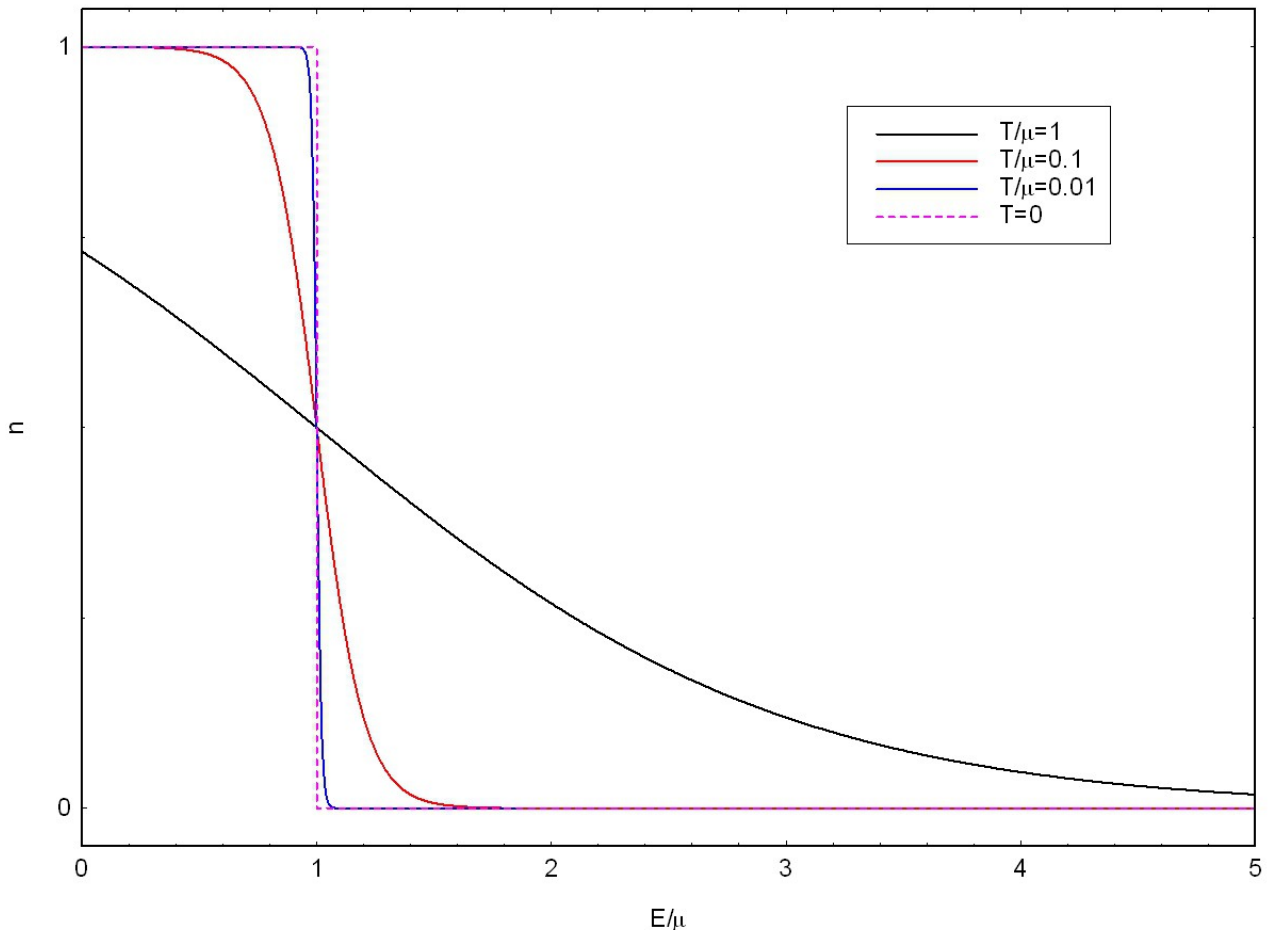


Рисунок 1: Функция распределения для ферми-частиц при разных значениях температуры.

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: числа квантовых состояний на единичный интервал энергии. Как мы показали, в  $k$ -пространстве на одно состояние приходится объём  $\frac{(2\pi)^3}{V}$ . Тогда (считаем  $S=1/2$ ) для невзаимодействующих частиц, пользуясь сферической симметрией задачи:

$$\begin{aligned}
 D(E) &= \frac{dN}{dE} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dV_{\vec{k}}}{dE} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{\hbar^2}{m} k dk} = \frac{V m}{\pi^2 \hbar^2} k = \frac{V m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \\
 &= V \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \left( \frac{\sqrt{m}}{\hbar} \right)^3 \sqrt{E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}
 \end{aligned}$$

Плотность состояний на уровне Ферми (для трёхмерного нерелятивистского 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 ферми-газе

электронная плотность состояний постоянна.

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

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

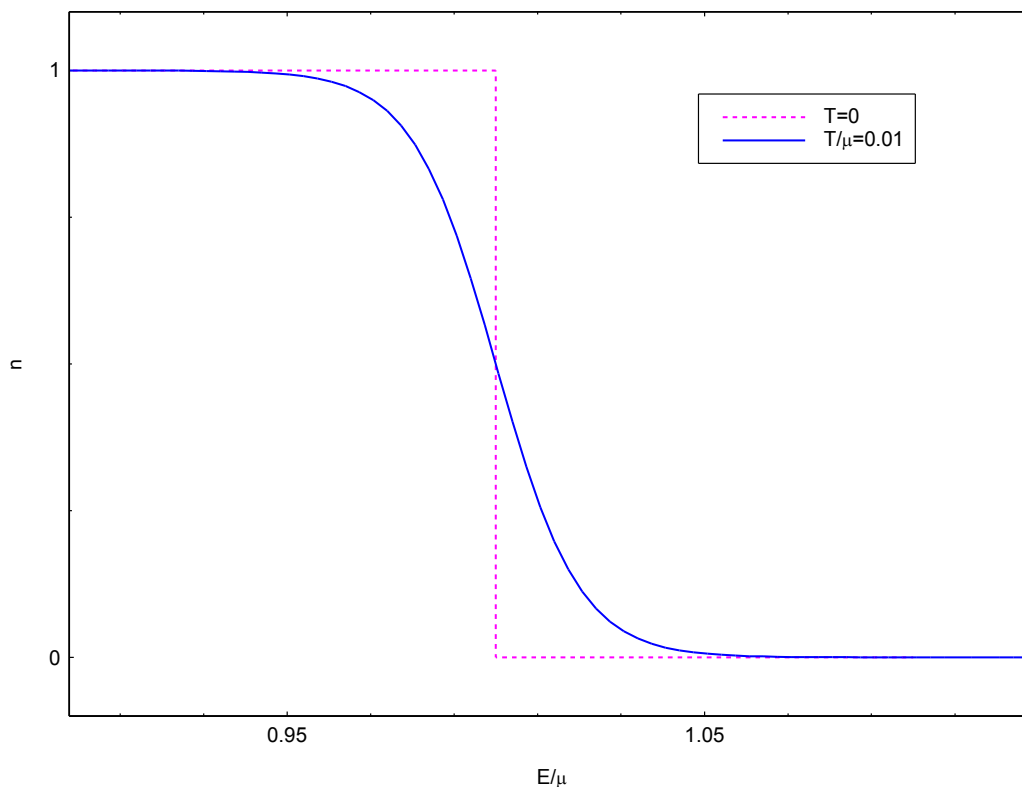


Рисунок 2: Сравнение чисел заполнения при  $T=0$  (пунктир) и при небольшой конечной температуре (сплошная кривая) при совпадающих значениях химического потенциала.

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

$\mu$  — химический потенциал при данной температуре. Эти функции совпадают, а значит площади криволинейных треугольников, образующихся между кривыми  $n(T=0)$  и  $n(T)$



совпадают<sup>5</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  $\Delta D \approx \left. \frac{dD}{dE} \right|_{E=\mu_0} T = \frac{3}{4} N \frac{T}{\mu_0^2}$ , где  $\mu_0$  — значение химпотенциала при  $T=0$ . Это означает, что *если бы химпотенциал остался неизменным*, то вычисленное по условию нормировки число частиц увеличилось бы на  $\Delta N \approx N \frac{T^2}{\mu_0^2}$  (с точностью нашей оценки, это изменение равно произведению площади криволинейного треугольника на характерную разницу плотностей состояний).

Чтобы скомпенсировать этот эффект необходимо уменьшить химпотенциал — других степеней свободы в этой задаче нет. Так как при нулевой температуре  $\mu_0 \propto N^{2/3}$ , то с точностью нашей оценки  $\frac{\delta\mu}{\mu_0} \approx \frac{\delta N}{N}$  и, следовательно,  $\mu(T) = \mu_0 \left( 1 - a \frac{T^2}{\mu_0^2} \right)$ , где  $a \sim 1$ . Точный расчёт, который мы приведём ниже, даёт ответ  $\mu(T) = \mu_0 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{\mu_0}$ .

Найдём теперь строго, как меняется химпотенциал идеального ферми-газа с температурой, этот вывод следует книге [6]. Этот вывод является дополнительным материалом.

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

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

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  $\frac{\partial n}{\partial E}$  имеет острый максимум вблизи  $E = \mu$  и равна нулю вдали 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  $\int \frac{\partial n}{\partial E} \left( \frac{E-\mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \sqrt{E} dE = 0$ .

<sup>5</sup> В силу экспоненциально быстрого приближения  $n(T)$  к единице при уменьшении энергии ниже  $\mu$  пределы интегрирования в обоих случаях можно расширить до бесконечности.

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:

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

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

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>6</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 уже известных примера, оказывается связанных со спецификой вырожденных ферми-систем:

1. работа термопары, широко применяемой и в технике, и в лабораторном практикуме;
2. ряд свойств фотоэффекта — выбивания квантами света электронов из металлического катода.

По-прежнему будем считать, что в хорошем металле электроны образуют почти идеальный вырожденный ферми-газ.

---

<sup>6</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.

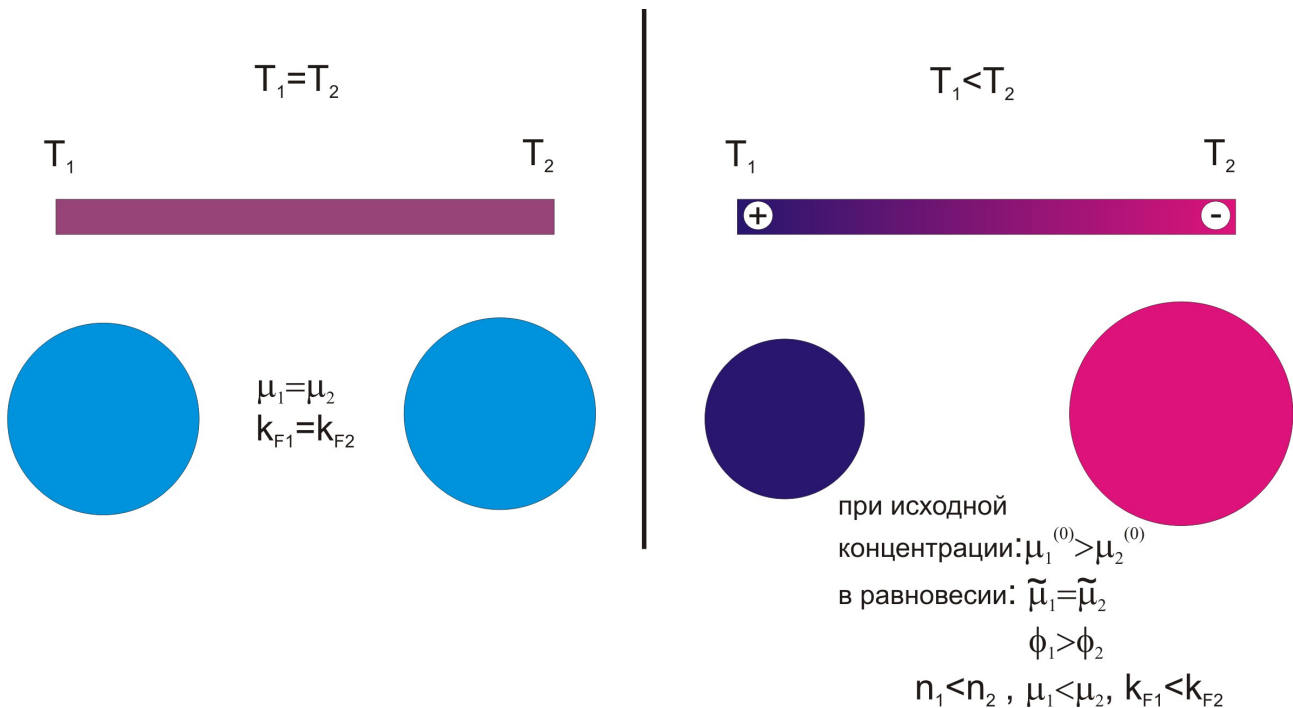


Рисунок 3: Схема перераспределения электронов в металлическом стержне с разной температурой концов. Верхние рисунки: реальное пространство, изображения стержня; нижние -  $k$ -пространство, изображения ферми-сфер для концов стержня.

Термодинамический смысл химического потенциала — это цена добавления одной частицы к системе:

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

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. 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 обедняется электронами и приобретает положительный заряд, горячий конец 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:  $\mu(x) - e\phi(x) = const$ . Знак «минус» в этом выражении явно выражает отрицательность заряда электрона, константа  $e$  считается по

определению положительной.

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

Дифференцируя условие постоянства электрохимического потенциала получим:

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

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

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, может быть 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. 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>7</sup>  $S = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6 \mu_0 e} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{T_F} \frac{k_B}{e}$ ,

положительный коэффициент Зеебека соответствует тому, что у горячего конца образца меньший потенциал, чем у холодного, напряженность электрического поля внутри образца направлена от холодного конца образца к горячему. При комнатной температуре для

$$\mu_0 \sim 3 \text{ эВ} \quad S \simeq \frac{300}{30000} \times 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}} \simeq 1 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}}.$$

Строгий учёт отброшенного слагаемого для реального материала может приводить к отличию от полученной выше оценки как по величине, так и по знаку.

<sup>7</sup> В [6] для коэффициента Зеебека в модели свободных электронов приводится ответ в два раза больше

$$S = \frac{\pi^2}{3e} \frac{T}{\mu_0} \quad (\text{формула (6.21)}) \text{ и отличающийся знаком, так как в [6] под } e \text{ понимается «настоящий»}$$

(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)  $S = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{d}{d\mu} \left[ \ln(V^2 \tau D(E))_{E=\mu} \right]$ , 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  $E = \mu$ :

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

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

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

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.

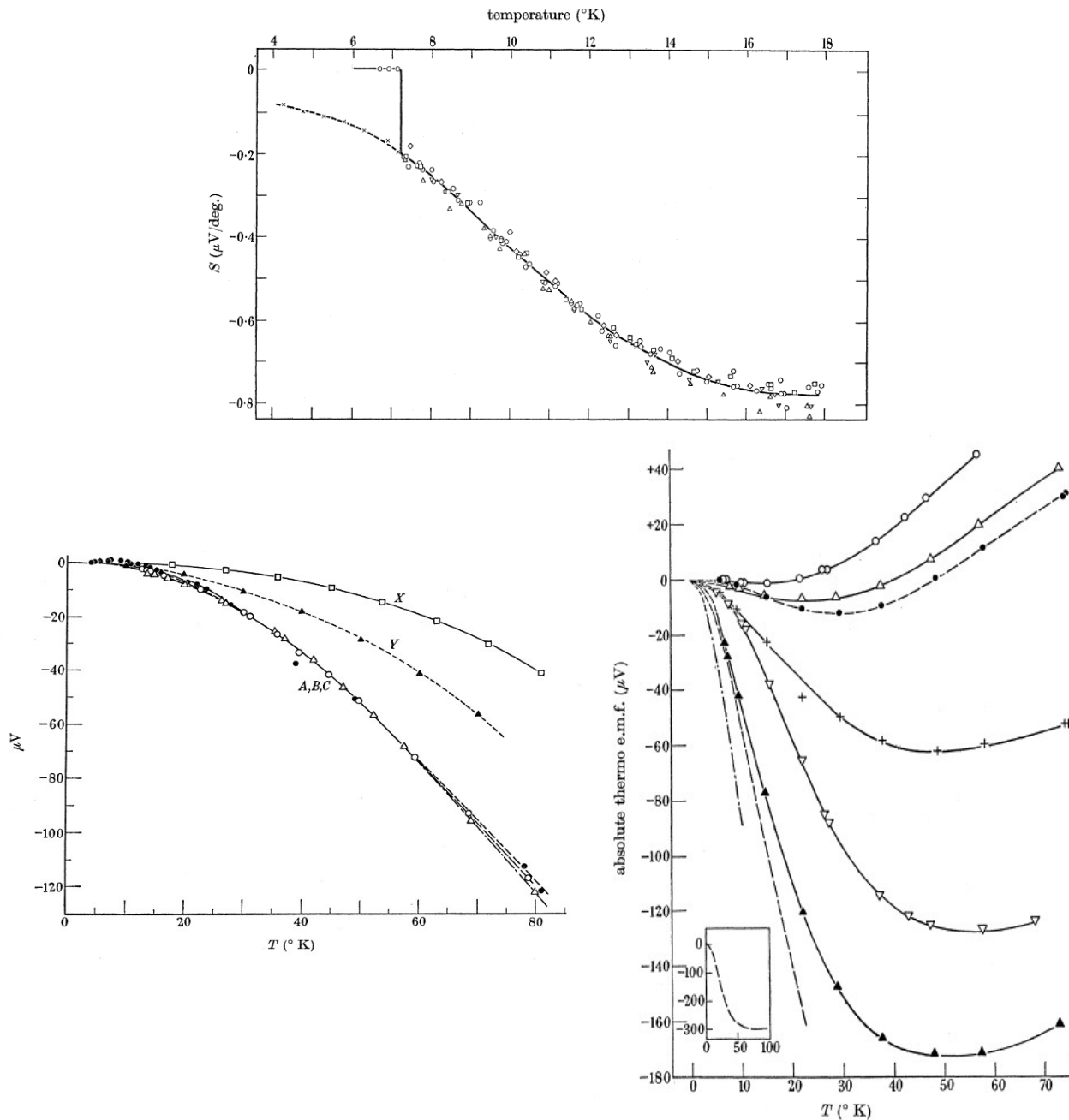


Рисунок 4 Пример экспериментально измеренных абсолютных коэффициентов Зеебека для разных материалов: (сверху) данные для свинца [7], (слева в нижнем ряду) A, B, C – данные для натрия, X и Y – теоретические модели [8], (справа в нижнем ряду) – данные для меди (кружки) и сплавов меди (кривые с символами 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.

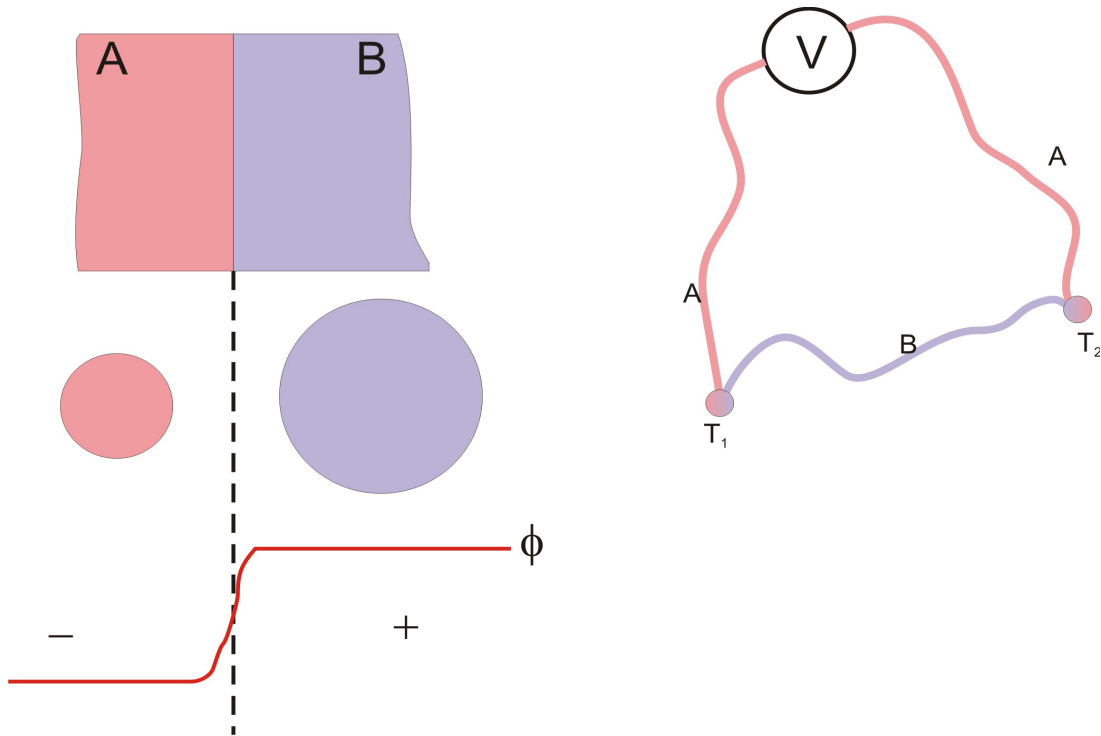


Рисунок 5 Слева: возникновение контактной разности потенциалов при контакте двух разнородных металлов, сверху — схематический контакт металлов A и B, посередине — ферми-сферы этих металлов, снизу — график электростатического потенциала. Справа: термопара.

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>8</sup> получим в той же упрощенной модели для скачка электростатического потенциала

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

$$= (\mu_0^{(B)} - \mu_0^{(A)}) + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{1}{\mu_0^{(A)}} - \frac{1}{\mu_0^{(B)}} \right) T^2$$

<sup>8</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)  $\sigma = \varepsilon_0 U / d \sim 10^{-2} \text{ Кл/м}^2 \sim 10^{13} \text{ электронов/см}^2$

Это и есть контактная разность потенциалов. Её характерная величина составляет порядка вольт (все химпотенциалы типичных металлов это несколько электронвольт). Контактная 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>9</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 фоновый 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  $\alpha = 43 \text{мкВ/К}$ . Отметим также, что чувствительность термопары зависит от температуры и обращается в ноль при  $T=0$ .<sup>10</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 плотности тока:  $\vec{j} = \sigma \vec{E} + \beta \vec{\nabla} T$ .

<sup>9</sup> Мы опять для оценки учитываем лишь наиболее простую для учёта часть условия постоянства электрохимического потенциала.

<sup>10</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.

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  $j=0$   $S = \frac{E}{dT} = -\frac{dx}{dT} = -\frac{d\varphi}{dT}$ , 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

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

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 объема 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.

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



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

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 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  $A \propto \sqrt[3]{n}$ .

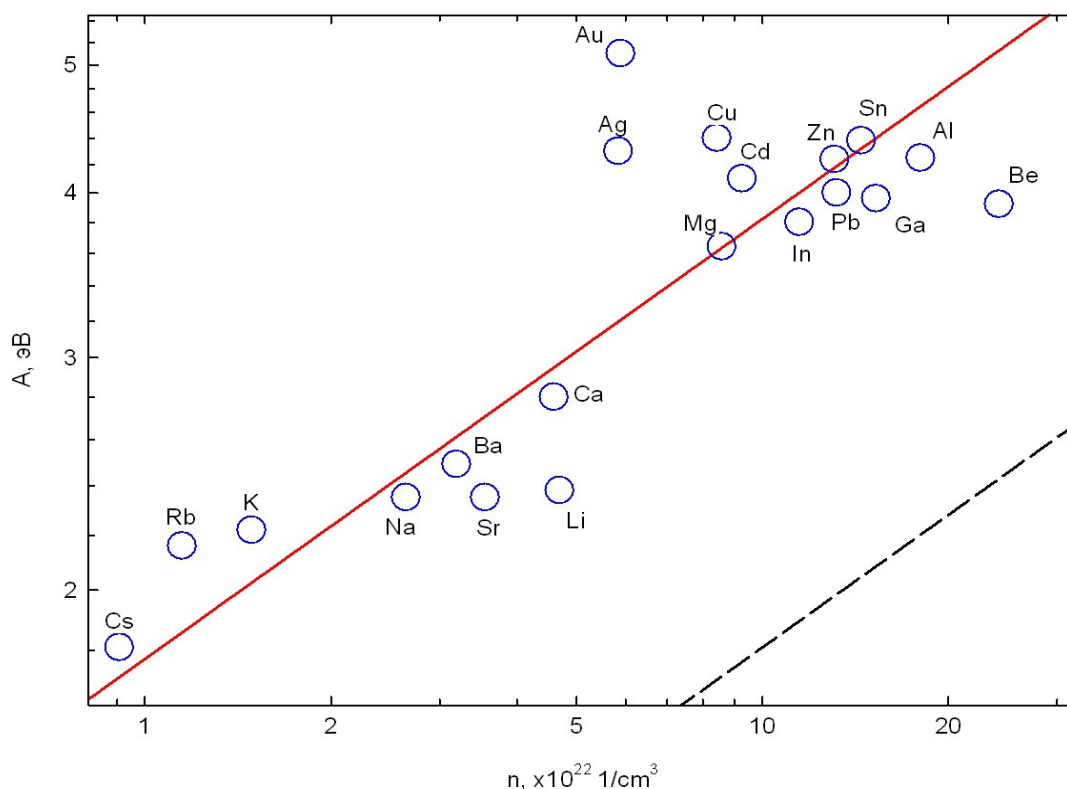


Рисунок 6: Связь между работой выхода и концентрацией свободных электронов для различных металлов. Использованы данные из таблицы 1. Пунктирная линия: результат сделанной выше оценки. Сплошная прямая: наилучшая подгонка по закону  $\sqrt[3]{n}$ .

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].

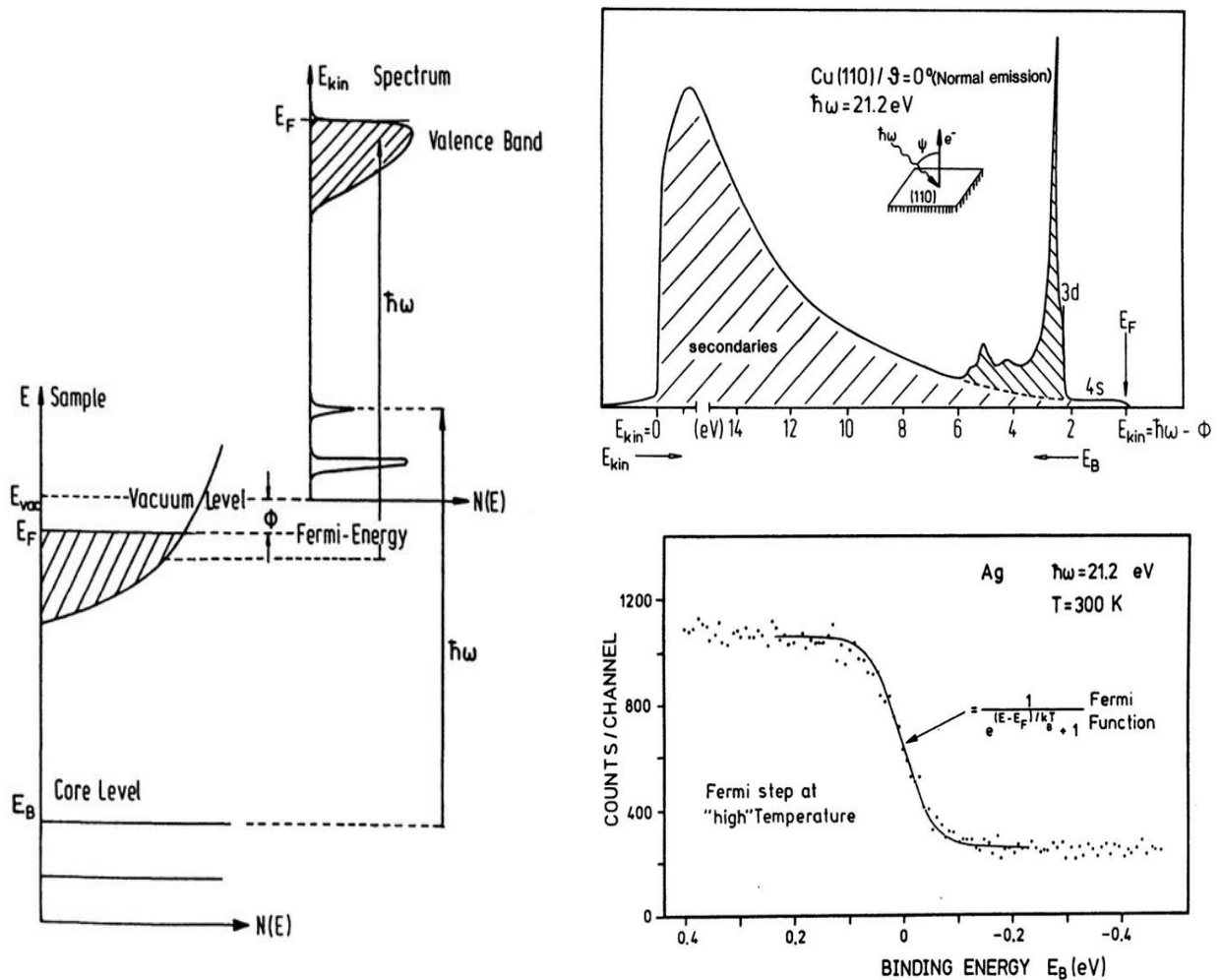


Рисунок 7 Слева: схема спектра электронов в металле и связь спектра электронов в металле с энергетическим спектром фотоэлектронов. Справа сверху: пример спектра фотоэлектронов из медного катода при освещении источником ультрафиолетового света с энергией кванта 21.2эВ. Справа внизу: граница спектра фотоэлектронов 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 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 «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.

### **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 нормировки  $N = \int_0^{\infty} n(E) D(E) dE$ .

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>11</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 рассуждения, 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>11</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].

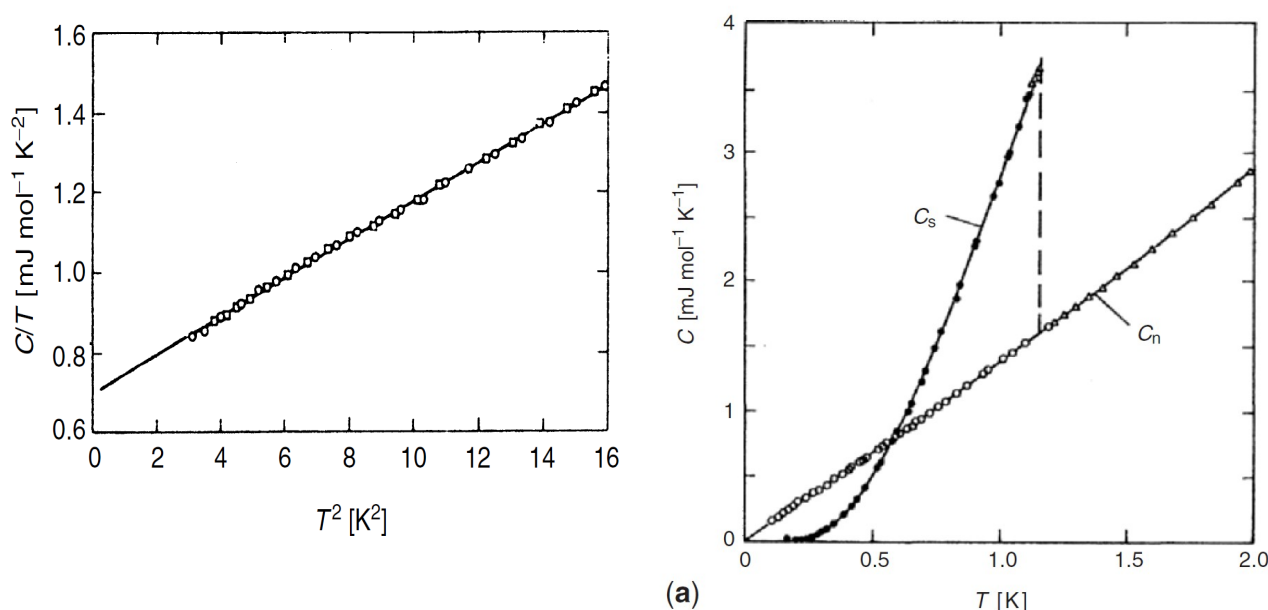


Рисунок 8: Слева: теплоёмкость меди при низких температурах. Справа: теплоёмкость алюминия в нормальной и сверхпроводящей фазах (для измерения в нормальной фазе переход в сверхпроводящее состояние подавлялся магнитным полем). Из книги [12].

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 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>12</sup>.

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

<sup>12</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  $5 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ .



равны [1]: для меди  $8.45 \cdot 10^{22} 1/\text{см}^3$ , для золота  $5.90 \cdot 10^{22} 1/\text{см}^3$ , для серебра  $5.85 \cdot 10^{22} 1/\text{см}^3$ , для алюминия  $18.06 \cdot 10^{22} 1/\text{см}^3$ . 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 $^3\text{He}$ .

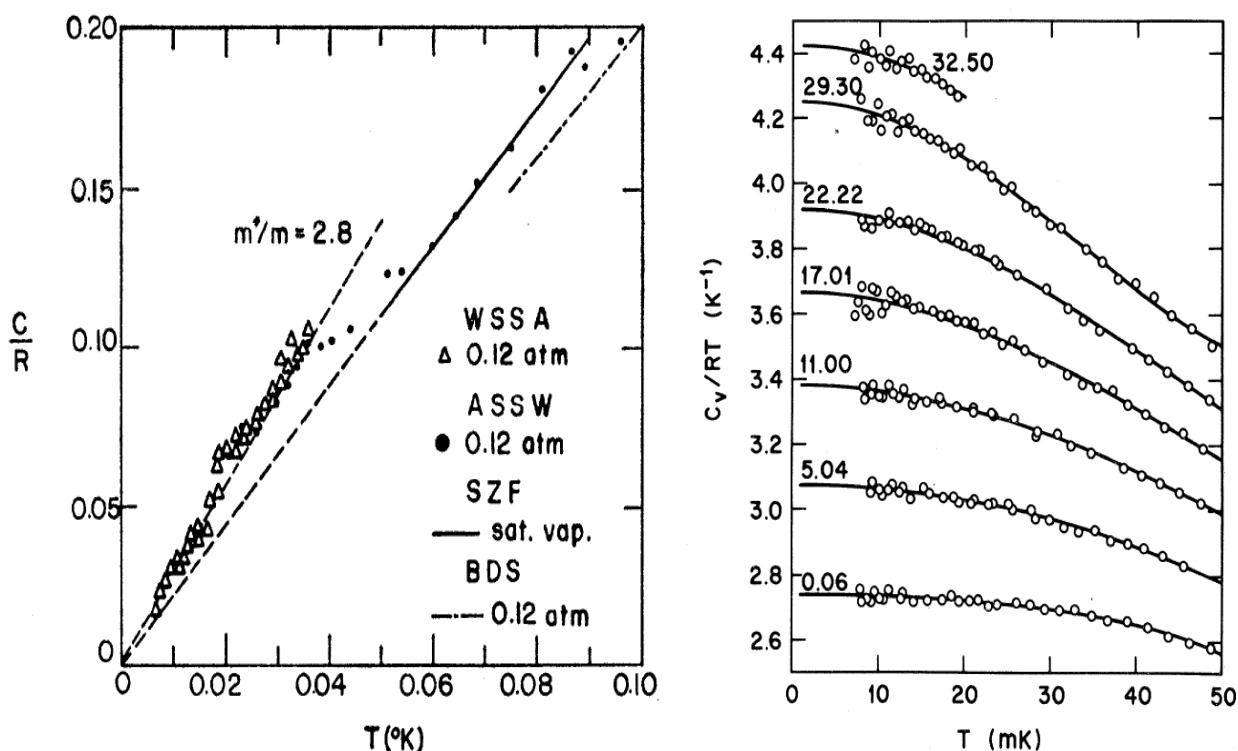


Рисунок 9: Слева: зависимость теплоёмкости гелия-3 от температуры при  $T < 100$  мК. Справа: зависимость отношения  $C/T$  от температуры при низких температурах при разном давлении.

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  $^3_1\text{H} \rightarrow ^3_2\text{He} + e + \bar{\nu}_e$ . 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 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 у ядра остаётся спин 1/2 от

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 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>13</sup> жидкого гелия-3 при низких температурах меняется от 0.082 г/см<sup>3</sup> при низких давлениях до 0.114 г/см<sup>3</sup> при давлении 28 атмосфер [14]. Для температуры вырождения имеем:

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

Таким образом, модель вырожденного ферми-газа может быть применима только при низких температурах в доли кельвина и ниже<sup>14</sup>.

Данные по теплоёмкости<sup>15</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  $\frac{C_{\mu}}{RT} \approx 2.75 \frac{1}{\text{К}}$ . Для плотности 0.082 г/см<sup>3</sup> концентрация реальных атомов гелия-3 составляет  $n = 1.63 \cdot 10^{22} \text{1/см}^3$ , откуда для эффективной массы ферми частицы получим  $m^* \approx 2.8 m_{\text{эл}}$ . 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 увеличится примерно вдвое (рисунок [Ошибка: источник перекрестной ссылки не найден](#)).

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

14 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.

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

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

С линейностью теплоёмкости гелия-3 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 Клаузиуса-Клайперона 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, энтропия измеряется в безразмерных единицах. Обычно твёрдая фаза плотнее жидкой<sup>16</sup> и «более упорядочена», то есть в твёрдой фазе и молярный объём и молярная энтропия меньше чем в жидкости, поэтому кривая плавления идёт в сторону повышения температуры при повышении давления.

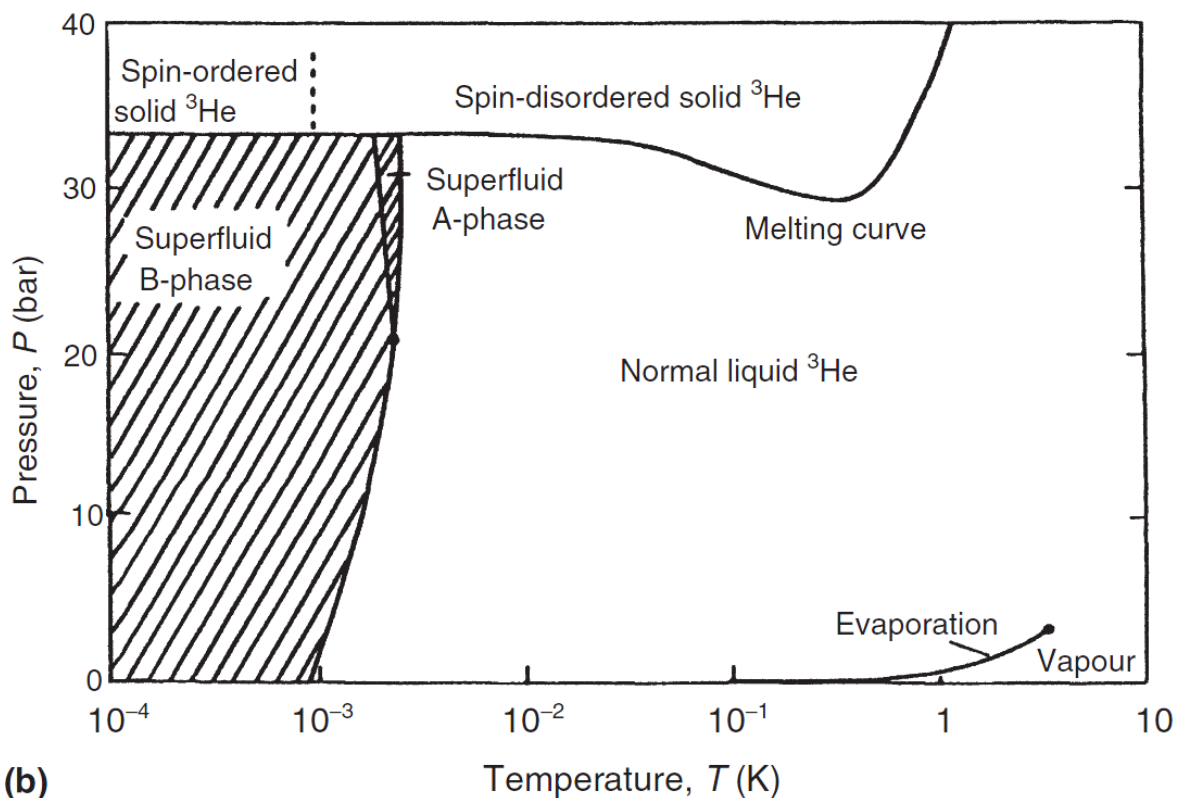


Рисунок 10: Фазовая диаграмма гелия-3 при низких температурах. Эффект Померанчука обуславливает рост давления плавления с охлаждением при температурах ниже 0.3К. Из книги [12].

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 вкладом в энтропию является разупорядочение локальных магнитных моментов ядер гелия<sup>17</sup>,

<sup>16</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.

<sup>17</sup> Твёрдый гелий-3 упорядочивается антиферромагнитно при температурах около 1 мК.

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  $\frac{C_{fl}}{RT} \approx 2.75 \frac{1}{K}$  (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]. 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].

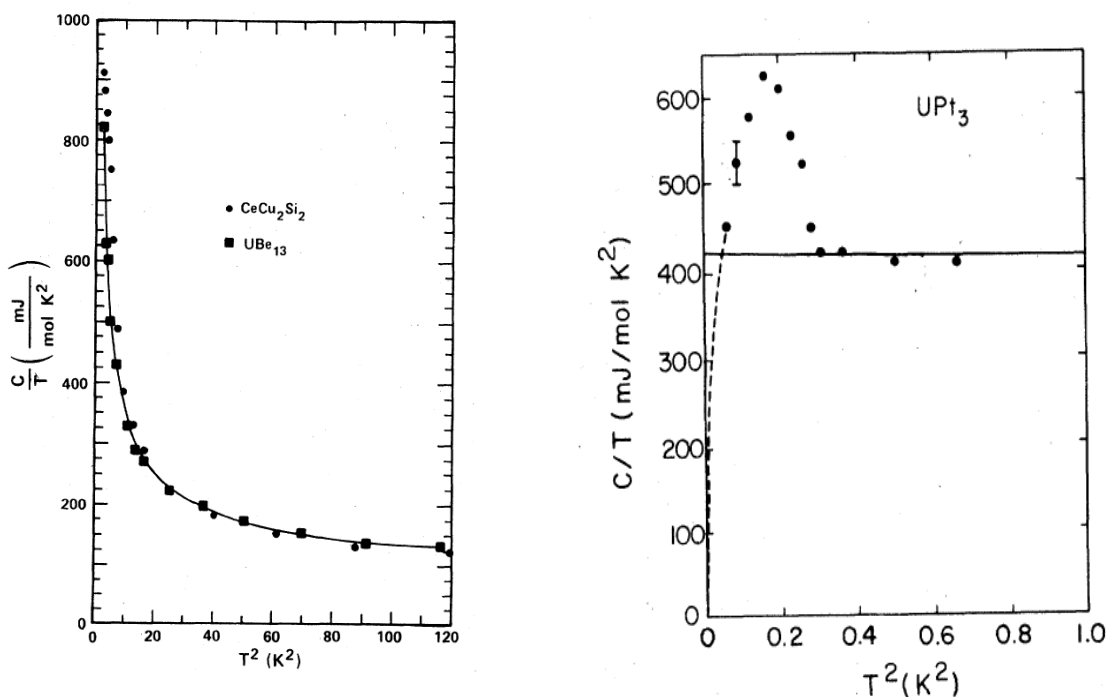


Рисунок 11: Низкотемпературные теплоёмкости некоторых из «тяжёлофермионных» систем. Из обзора [17].

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 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.