

# Часть 5.

- **Идеальный газ.**
- **Свободная энергия и уравнение состояния идеального газа.**
- **Идеальный газ с постоянной теплоёмкостью.**
- **Одноатомный идеальный газ, влияние электронного момента.**
- **Двухатомный газ.**
- **Вращение молекул. Колебания атомов.**
- **Бозоны и фермионы**
- **Распределение Ферми-Дирака**
- **Распределение Бозе-Эйнштейна**
- **Газ свободных электронов**

# Термодинамика идеального газа

Вернемся к рассмотрению идеального газа. Мы уже знаем что для одноатомного газа невзаимодействующих неразличимых частиц

- одночастичная статсумма  $Z_1 = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$
- тепловая длина волны де Бройля  $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$
- статсумма  $Z(N, V, T) = e^{-\beta F} = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}$

Следовательно, большая статсумма  $Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-\beta\mu N) Z(N, V, T) =$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{e^{-\beta\mu V}}{\lambda^3} \right)^N = \exp \left( \frac{e^{-\beta\mu V}}{\lambda^3} \right) \rightarrow \langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta\mu V}}{\lambda^3}$$

Если  $\lambda^3 < V/N$  то химический потенциал отрицателен  $\mu = k_B T \ln \left( \frac{\lambda^3 N}{V} \right)$

$V/N$  – объем занятый частицей,  $\lambda$  - тепловая длина волны де Бройля;

классическое описание работает если  $\mu < 0$  и  $\lambda^3 \ll V/N$ .

Напомним:  $\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$

-изменение энергии при добавлении в систему одной частицы, при этом энтропия растет, если же  $S = \text{const}$  то энергия должна уменьшится

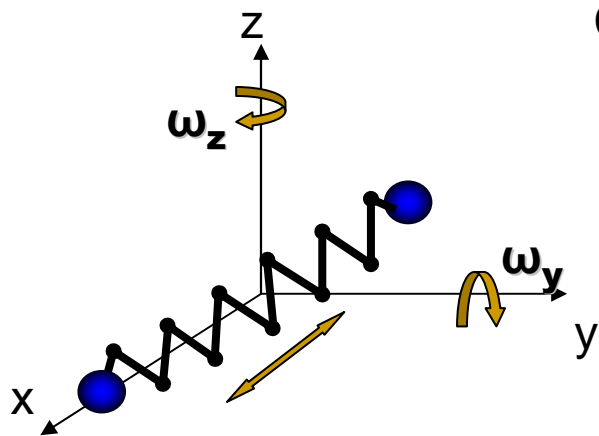
- Статистическая термодинамика позволяет строго обосновать классическое описание **одноатомного** идеального газа.
- Последовательное описание свойств идеального газа связано с учетом квантовомеханических принципов (Уравнение Сакура-Тетроде).
- Принцип равнораспределения энергии не позволяет получить экспериментально наблюдаемые значения теплоемкости **двухатомных** газов.
- Около 100 лет назад подобное расхождение теории и эксперимента являлось одной из наиболее серьезных проблем статистической физики.

## Двухатомный идеальный газ

Если частица обладает внутренней структурой (атом, молекула) то гамильтониан состоит из двух частей - энергии поступательного движения  $H_{tr}$  и внутренней энергии частицы:  $H = H_{tr} + H_{int}$  где  $H_{int}$  складывается из энергии электронных возбуждений, энергии колебательного движения и энергии вращения.

**Предположение:** все вклады независимы (всегда корректно для трансляций)  
Колебательные моды независимы от вращений в приближении жесткого волчка;  
независимы от электронных возбуждений в приближении Борна-Оппенгеймера

**Простейший случай:** двухатомная молекула, физическая модель – две точечные массы связанные невесомой пружиной,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{tr} + \mathcal{E}_{rot} + \mathcal{E}_{vib}$



Статсумма двухатомной молекулы

$$Z_1 = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i g_i e^{-\beta(\epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib})} =$$
$$\left( \sum g_{tr} e^{-\beta \epsilon_{tr}} \right) \left( \sum g_{rot} e^{-\beta \epsilon_{rot}} \right) \left( \sum g_{vib} e^{-\beta \epsilon_{vib}} \right) =$$
$$Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib}$$

# Компоненты внутренней энергии идеального газа



$$\epsilon_{el} \gg \epsilon_{vib} \gg \epsilon_{rot} \gg \epsilon_{tr}; \quad Z_{el} \sim 1$$

## Статсумма двухатомного идеального газа

Трансляции:

$$Z_{tr} = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$$

Колебания:  
гармонический осциллятор

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Вращения?

$$L_{rot} = \frac{1}{2} \left( I\dot{\theta}^2 + I \sin^2 \theta \dot{\phi}^2 \right)$$

$$\downarrow \quad P_\theta = \frac{\partial L_{rot}}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}; \quad P_\phi = \frac{\partial L_{rot}}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2 \theta \dot{\phi};$$

$$H_{rot} = \sum \dot{q}_i P_i - L = \frac{P_\theta^2}{2I} + \frac{P_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}$$

$$Z_{rot} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int d\theta d\phi dP_\theta dP_\phi e^{-\beta H_{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int_0^\pi d\theta \sqrt{\frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta}} \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}$$

$$\langle E_{rot} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{rot} = k_B T$$

**Замечание:** Во вращательную и колебательную статсумму входит приведенная масса  $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , для двухатомной молекулы  $I = MR^2$ .

## Статсумма двухатомного идеального газа

- Энергия квантовомеханического вращательного движения:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1); \quad \Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad - \text{ характеристическая температура}$$

- Состояния вращательного спектра  $2J+1$  – кратно вырождены

- Вращательная статсумма: 
$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2I} J(J+1)\right)$$

**Замечание:** В статсумме  $Z_{rot}$  сохраняется лишь половина членов ( $J$  принимают только четные или нечетные значения).

При низких температурах в сумме можно сохранить только первые слагаемые,  $Z_{rot} \sim 1 + 3e^{-2\frac{\Theta_{rot}}{T}} + 5e^{-6\frac{\Theta_{rot}}{T}} + \dots$  а при высоких температурах сумму можно заменить интегралом:

$$\begin{aligned} Z_{rot} &\approx \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2I} J(J+1)\right) dJ \\ &= \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2I} J(J+1)\right) d[J(J+1)] = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} = \underline{\underline{\frac{T}{\Theta_{rot}}}} \end{aligned}$$

## Термодинамика двухатомного идеального газа

Статсумма двухатомного идеального газа  $Z = \frac{1}{N!} Z_{tr}^N \cdot Z_{rot}^N \cdot Z_{vib}^N$

$$Z_{tr} = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad Z_{vib} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad Z_{rot} \approx \begin{cases} \frac{T}{\Theta_{rot}} & \text{if } T \gg \Theta_{rot}; \\ 1 + 3e^{-2\Theta_{rot}/T}, & \text{if } T \ll \Theta_{rot} \end{cases}$$

---

Свободная энергия, энтропия и внутренняя энергия аддитивны!

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -k_B T (\ln Z_{tr} + \ln Z_{vib} + \ln Z_{rot}) = F_{tr} + F_{vib} + F_{rot}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{tr} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{vib} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{rot}$$

---

**Высокотемпературный предел:**

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \beta\hbar\omega \ll 1, \quad e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega; \quad \langle E_{vib} \rangle = N \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] \approx \frac{N}{\beta} = \boxed{Nk_B T}$$

$$\langle E_{tr} \rangle = \boxed{\frac{3}{2} Nk_B T} \quad \langle E_{rot} \rangle = Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T} \right)_V = \boxed{Nk_B T}$$



## Высокотемпературный предел:

Теплоемкость  $C = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B + Nk_B = \frac{7}{2} Nk_B$

---

## Низкотемпературный предел:

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \beta\hbar\omega \gg 1; \quad \langle E_{vib} \rangle \approx \frac{\hbar\omega}{2}; \quad C_{vib} = Nk_B (\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \rightarrow 0$$

$$\langle E_{tr} \rangle = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$\ln Z_{rot} = \ln(1 + 3e^{-\frac{2\Theta_{rot}}{T}}) \approx 3e^{-\frac{2\Theta_{rot}}{T}}$$

$$\langle E_{rot} \rangle = Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T} \right)_V = 6Nk_B \Theta_{rot} e^{-\frac{2\Theta_{rot}}{T}}$$

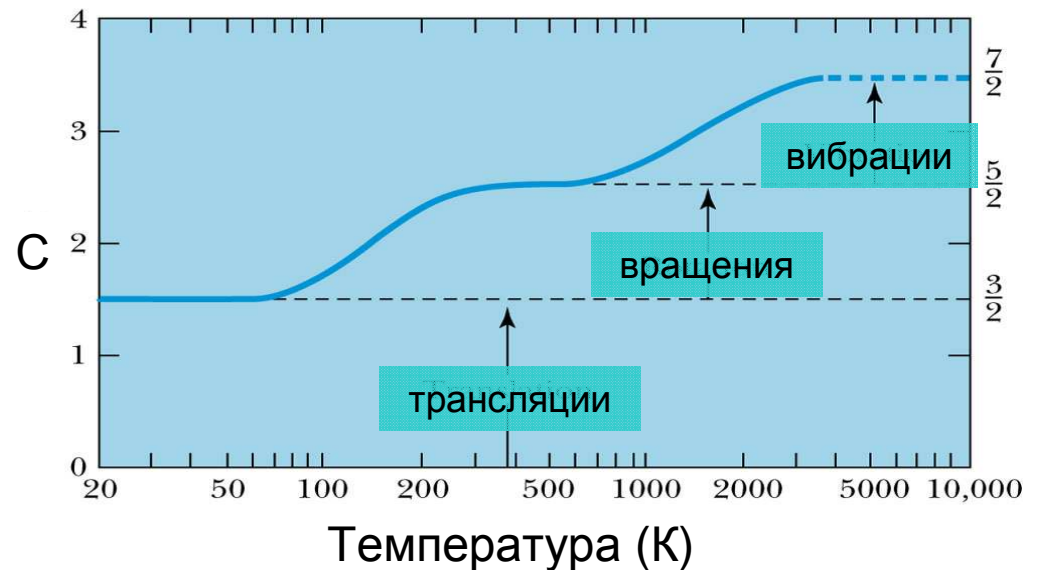


$$C_{rot} = 12Nk_B \frac{\Theta_{rot}^2}{T^2} e^{-\frac{2\Theta_{rot}}{T}}$$

Теплоемкость  $C = \frac{3}{2} Nk_B$

## Характерные температуры:

$$\Theta_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}; \quad \Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$$



# Большая статистическая сумма идеального квантового газа

**Напомним:** большая статистическая сумма системы невзаимодействующих тождественных частиц при температуре  $T$  определяется как

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp\left(-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right)$$

$N(\alpha) = \sum_i n_i$   $\rightarrow$  Число частиц в микросостоянии  $\alpha \rightarrow \{n_1, n_2, n_3, \dots\}$

$E(\alpha) = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \dots = \sum_i n_i\varepsilon_i$   $\rightarrow$  Энергия системы в состоянии  $\alpha$

$$\sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp\left\{-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right\} = \prod_i \sum_{n_i} \exp\left\{-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right\} = \prod_{i=0}^{\infty} Z_i$$

Сумма берется по всем числам заполнения для каждого уровня  $i$  и по всем уровням, например:

$$1 \frac{(c,d)}{(a,b)} \Rightarrow ac + ad + bc + bd = (a+b)(c+d)$$

$$Z_i \equiv \sum_{n_i} \exp\left\{-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right\}$$

$\rightarrow$  Результат зависит от квантовой природы частиц

# Бозоны и фермионы

**Одним из фундаментальных результатов квантовой механики является разделение всех частиц на две группы:**

**Бозоны:** частицы с целым спином, в частности со спином 0 (в единицах  $\hbar$ ), например фотоны, ядра атомов с четным числом нуклонов, электрослабые W,Z-бозоны и др. Волновая функция системы бозонов **симметрична** относительно перестановки любых двух частиц:  $\Psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) = \Psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots)$ . Число бозонов в основном состоянии **неограничено**.

**Фермионы:** частицы с полуцелым спином, например электроны, ядра атомов с нечетным числом нуклонов, нейтрино и др. Волновая функция системы фермионов **антисимметрична** относительно перестановки любых двух частиц:  $\Psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) = -\Psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots)$ . Число фермионов в основном состоянии равно нулю или единице (**Запрет Паули**).

# Бозоны и фермионы

**Системы, состоящие из нескольких частиц являются бозонами если они содержат четное число фермионов, или фермионами, если они содержат нечетное число фермионов**

**Например:** (атом  ${}^3\text{He}$  = 2 электрона + 2 протона + 1 нейтрон  $\Rightarrow$  атом трития  ${}^3\text{He}$  является фермионом)

**Общее правило:** если нейтральный атом содержит нечетное число нейтронов, то он является фермионом, а если он содержит четное число нейтронов - то бозоном.

Различие между бозонами и фермионами определяется возможными значениями чисел заполнения  $n_i$ :

**Фермионы:**  $n_i = 0$  или  $1$ ;    **Бозоны:**  $n_i = 0, 1, 2, \dots$

# Бозоны и фермионы

Фермионы:  $n_i = 0$  или  $1$ ;

Бозоны:  $n_i = 0, 1, 2, \dots$

различимые частицы		Бозе		Ферми	
$n_1$	$n_2$	$n_1$	$n_2$	$n_1$	$n_2$
1	1	1	1		
2	1	2	1	2	1
1	2				
2	2	2	2		
3	1	3	1	3	1
1	3				
3	2	3	2	3	2
2	3				
3	3	3	3		
4	1	4	1	4	1
1	4				
4	2	4	2	4	2
2	4				
4	3	4	3	4	3
3	4				

Рассмотрим 2 невзаимодействующие частицы в одномерном ящике длиной  $L$ . Энергия системы есть

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$



Спектр состояний системы с полной энергией

$$n_1^2 + n_2^2 \leq 25$$

## Пример: статсумма системы фермионов

**Задача:** вычислить статсумму «идеального газа»  $N=3$  одинаковых фермионов в равновесии с тепловым резервуаром при температуре  $T$ . Предполагается что каждая частица может находиться в одном из 4 состояний с энергией  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ , и  $\varepsilon_4$ .

$\varepsilon_1$	1	1	1	0
$\varepsilon_2$	1	0	1	1
$\varepsilon_3$	1	1	0	1
$\varepsilon_4$	0	1	1	1

состояние с энергией  $E_i$

Запрет Паули оставляет для такой системы только 4 разрешенных состояния. (Мы пренебрегаем вырождением по спину).

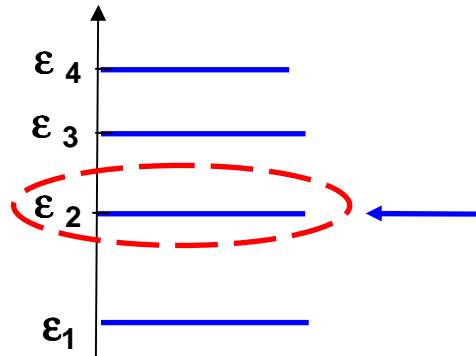
число частиц в одночастичном состоянии

Статсумма (канонический ансамбль):

$$\begin{aligned} Z_3 &= \sum_{E_i} \exp\{-\beta E_i\} \\ &= \exp\{-\beta[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3]\} + \exp\{-\beta[\varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4]\} \\ &\quad + \exp\{-\beta[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_4]\} + \exp\{-\beta[\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4]\} \end{aligned}$$

## Пример: статсумма системы фермионов

**Задача:** вычислить большую статсумму «идеального газа» одинаковых фермионов в равновесии с  $(T, \mu)$  резервуаром. Предполагается что каждая частица может находится в одном из 4 состояний с энергией  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ , and  $\varepsilon_4$ . (Число частиц  $N$  не фиксировано!).



каждый уровень  $\varepsilon_i$  - это подсистема, независимо «заполняемая» резервуаром

$$\begin{aligned} Z &= \prod_i [1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\}] \\ &= [1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_1)\}] [1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_2)\}] [1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_3)\}] [1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_4)\}] \\ &= 1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_1)\} + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_2)\} + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_3)\} + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_4)\} \\ &\quad + \exp\{\beta(2\mu - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)\} + \exp\{\beta(2\mu - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)\} + \dots \end{aligned}$$

## Статсумма идеального газа Ферми

Большая статсумма всех частиц находящихся с  $i$ -ом одночастичном состоянии (сумма вычисляется по всем возможным значениям  $n_i$ ):

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right)$$

Для фермионов  $n$  может быть только **0** или **1**:



$$Z_i^{FD} = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

Полная функция распределения для всех уровней системы строится умножением вкладов каждого уровня (подсистемы):

$$Z_{FD} = \prod_i \left[ 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right) \right]$$

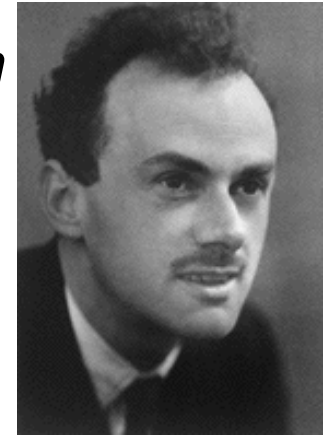


## Распределение Ферми-Дирака



Вероятность того, что фермион будет находиться в состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ :

$$P(\varepsilon_i, n_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right); \quad n_i = 0, 1$$



Среднее число фермионов в данном состоянии:

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)]} \frac{\partial}{\partial \mu} \left( 1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)] \right) \\ &= \frac{\exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)]}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)]} = \frac{1}{\underline{e^{[\beta(\varepsilon_i - \mu)]} + 1}} \end{aligned}$$

Распределение Ферми-Дирака:

( $\mu$  определяется температурой  $T$  и плотностью частиц)

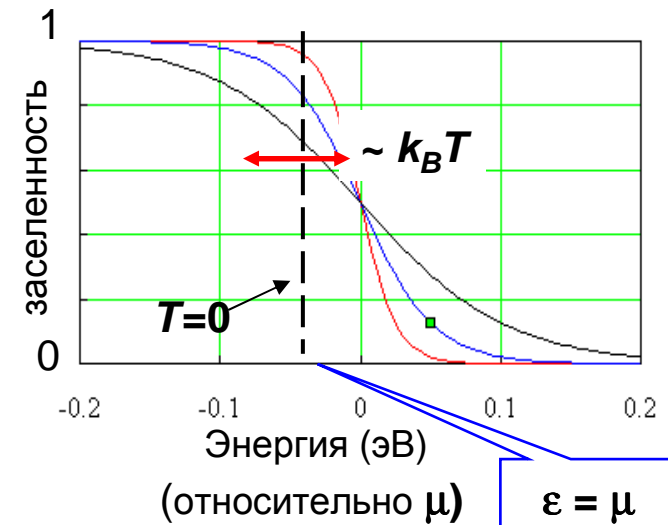
$$\langle n_{FD}(\varepsilon) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

# Распределение Ферми-Дирака:

При  $T = 0$ , все состояния с  $\varepsilon < \mu$  имеют заселенность 1, все состояния с  $\varepsilon > \mu$  имеют заселенность 0 (то есть они не заселены). С ростом температуры «ступенька» в распределении сглаживается на интервале  $\sim k_B T$ .

$$\text{при } \varepsilon < \varepsilon_F(0), \quad \langle n(\varepsilon) \rangle = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = 1;$$

$$\text{при } \varepsilon > \varepsilon_F(0), \quad \langle n(\varepsilon) \rangle = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = 0$$



Макроскопическое состояние системы фермионов полностью определяется заданием среднего значения заселенности всех уровней, называемого также **функцией распределения**:

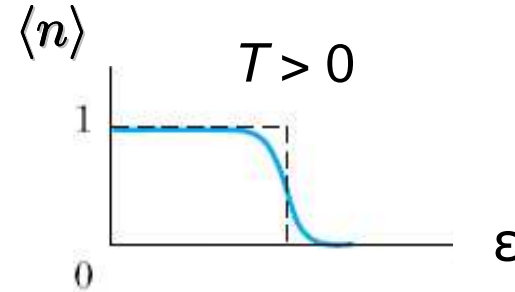
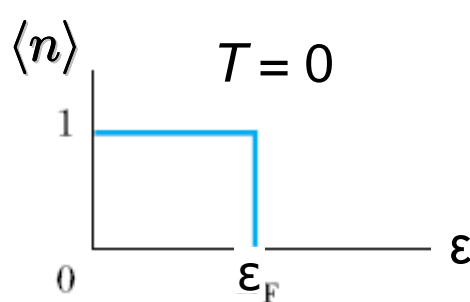
$$f(\varepsilon) \equiv \langle n(\varepsilon) \rangle$$

Поскольку  $f(\varepsilon)$  может быть меньше единицы, функция распределения **не является** вероятностью:

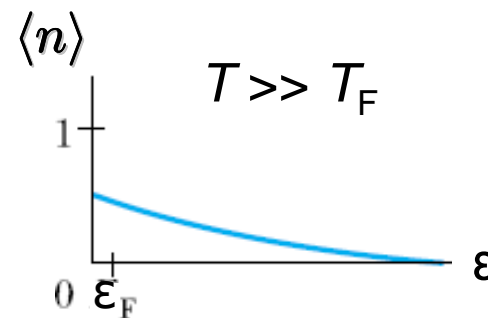
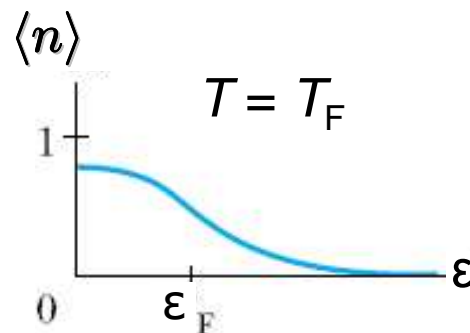
$$\sum_i f(\varepsilon) = n$$

$n = N/V$  – средняя плотность частиц

# Распределение Ферми-Дирака: рост температуры



- При  $T = 0$ , фермионы последовательно занимают все низшие уровни энергии. Энергия Ферми  $\epsilon_F$  в этом случае равна энергии наивысшего занятого уровня.
- При росте температуры от  $T = 0$ , ступенька в распределении Ферми-Дирака сглаживается. Энергия Ферми  $\epsilon_F$  определяется как значение химпотенциала при нулевой абсолютной температуре  $\epsilon_F \equiv \mu(0)$ .
- **Температура Ферми** определена как  $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ . Заметим что при  $\epsilon = \mu$   $\langle n \rangle = 1/2$



С дальнейшим ростом температуры  $T \gg T_F$ , функция распределения  $\langle n \rangle_{FD}$  приближается к больцмановской экспоненте  $e^{-\epsilon/\beta}$ , (классическое распределение)

# Основные формулы статистики Ферми

Средняя полная энергия системы фермионов:

$$E = \sum_i \varepsilon_i \langle n_{FD(\varepsilon_i)} \rangle = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

$$\langle n_{FD}(\varepsilon_i) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Свободная энергия системы фермионов:

$$F = N\mu - k_B T \sum_i \ln \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \right]$$


**Напомним:** одночастичная плотность состояний  $g^{3D}(\varepsilon)$  определяется как число состояний с энергиями между  $\varepsilon$  и  $\Delta\varepsilon$ :

$$E = \int d\varepsilon \varepsilon f(\varepsilon) g^{3D}(\varepsilon);$$

$$N = \int d\varepsilon f(\varepsilon) g^{3D}(\varepsilon);$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

$$F = N\mu - k_B T \int d\varepsilon g^{3D}(\varepsilon) \ln \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \right]$$

Для свободных электронов  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$    $g^{3D}(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{h^3} (2\varepsilon m^3)^{1/2}$

# Основные формулы статистики Ферми

**Важное свойство** функции распределения Ферми-Дирака  $f(\varepsilon)$  при низких температурах: производная  $-df/d\varepsilon$  практически совпадает с дельта-функцией Дирака  $\delta(x-a)$ , определяемой как

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(x-a) = F(a)$$

Рассмотрим интеграл вида  $\int_0^{\infty} F(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$ . При низких температурах производная  $-df/d\varepsilon$  очень велика при  $\varepsilon \cong \mu$  и пренебрежимо мала при прочих значениях  $\varepsilon$ . Следовательно,

$$\int_0^{\infty} F(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = F(\mu) \int_0^{\infty} \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = F(\mu) f(\varepsilon) \Big|_{\infty}^0 = F(\mu) f(0)$$

и, поскольку при низких температурах  $f(0) \cong 1$

$$\int_0^{\infty} F(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \cong F(\mu)$$

## Статсумма идеального газа Бозе-Эйнштейна

Большая статсумма всех частиц находящихся с  $i$ -ом одночастичном состоянии (сумма вычисляется по всем возможным значениям  $n_i$ ):

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right)$$

Для бозонов  $n$  может принимать любые значения:  $n=0,1,2,\dots$

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left[\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right] = 1 + \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right] + \exp\left[\frac{2(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right] + \dots$$

$$1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}; \quad \text{если } x < 1$$

$$\mu < \min(\varepsilon_i)$$

$$Z_i^{BE} = \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)\right]^{-1}$$

Полная функция распределения для всех уровней системы строится умножением вкладов каждого уровня (подсистемы):

$$Z_{BE} = \prod_i \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)\right]^{-1}$$

## Распределение Бозе-Эйнштейна

Вероятность того, что бозон будет находиться в состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ :

$$P(\varepsilon_i, n_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right); \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

Среднее число бозонов в данном состоянии:

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \left(1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)]\right) \frac{\partial}{\partial \mu} \left(1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)]\right)^{-1} \\ &= \left(1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)]\right) \frac{\exp \beta([\mu - \varepsilon_i])}{(1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_i)])^2} = \frac{1}{\underline{e^{[\beta(\varepsilon_i - \mu)]} - 1}} \end{aligned}$$

Распределение Бозе-Эйнштейна

$$\mu < \min(\varepsilon)$$

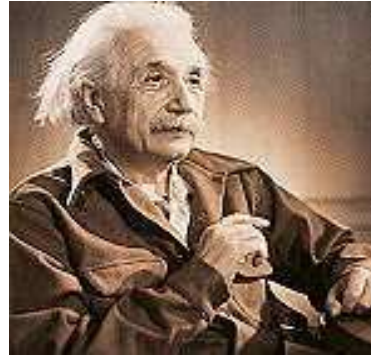
$$\bar{n}_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Для бозонов среднее значение заселенности уровней может превышать единицу, оно расходится при  $\mu \rightarrow \min(\varepsilon)$ .

# Конденсация Бозе-Эйнштейна



S. N. Bose



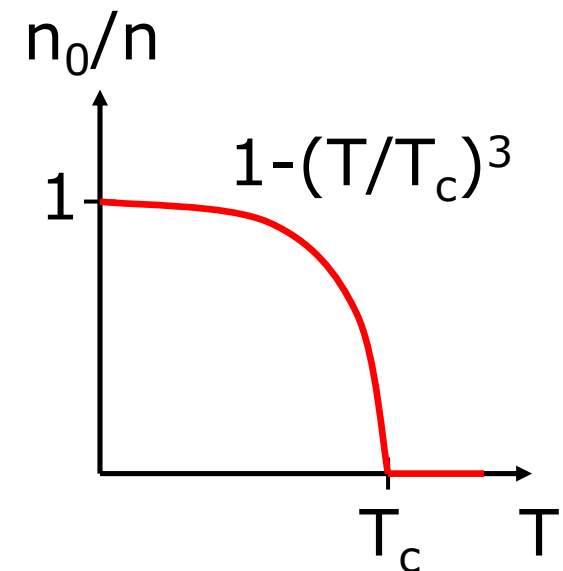
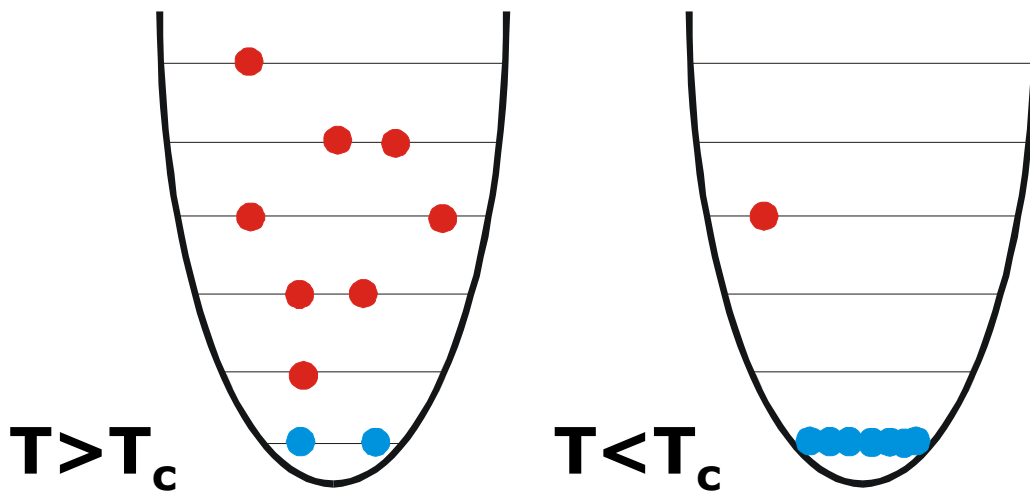
A. Einstein

Распределение  
Бозе-Эйнштейна

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}} - 1}$$

если  $\mu$  приближается к  $\varepsilon_0$  то  
заселенность основного  
состояния стремительно растет

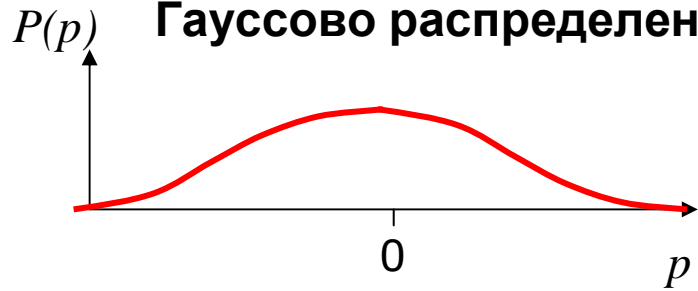
$$\varepsilon_0 - \mu = k_B T \ln\left(1 + \frac{1}{n_0}\right) \approx \frac{k_B T}{N_0}$$





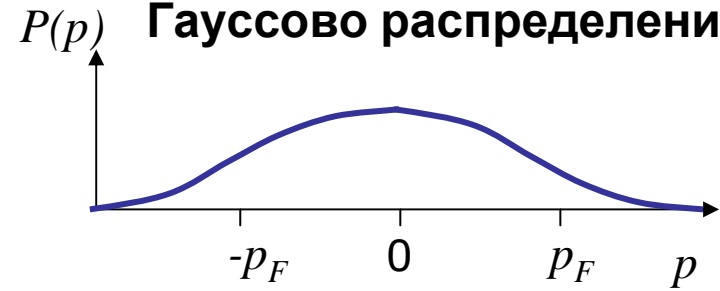
# Ферми-Дирак vs Бозе-Эйнштейн: распределение по импульсам

Гауссово распределение

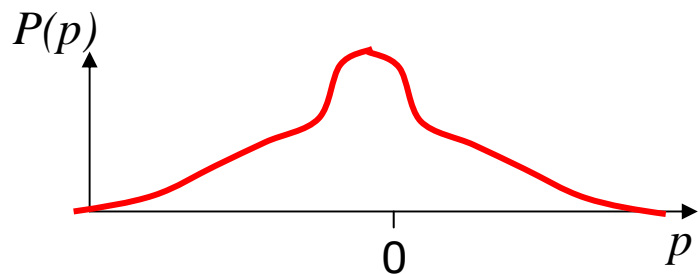


$$T \gg T_C, T_F$$

Гауссово распределение

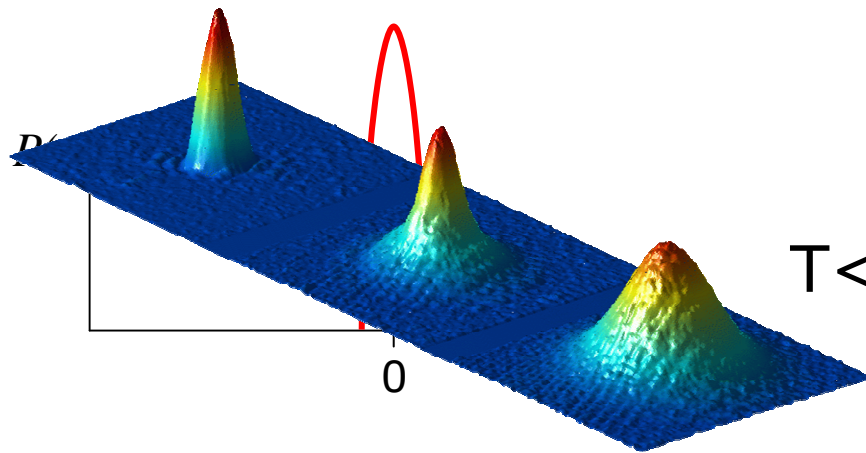
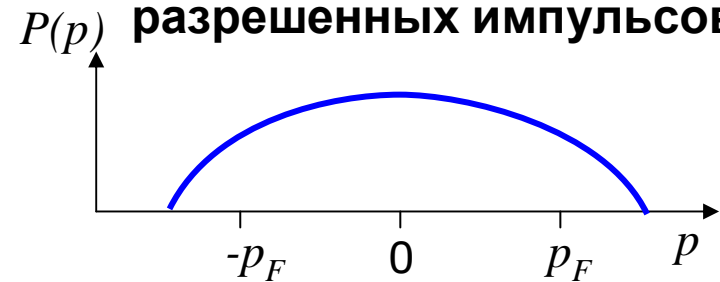


Пик в основном состоянии

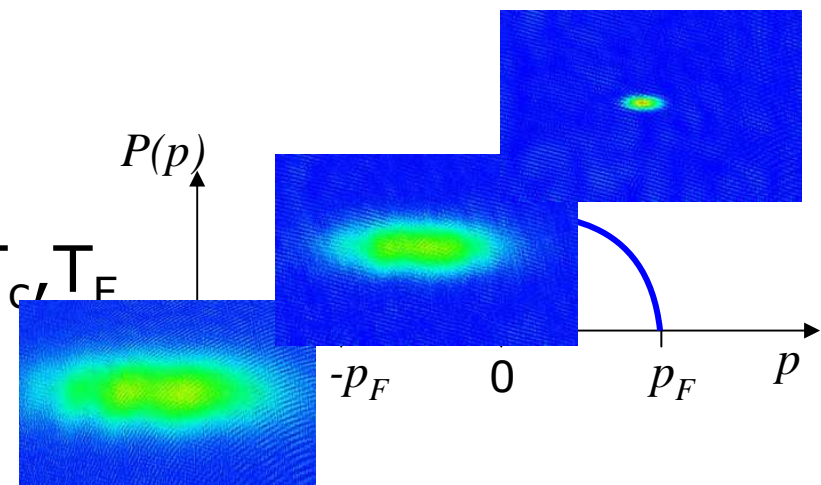


$$T < T_C, T_F$$

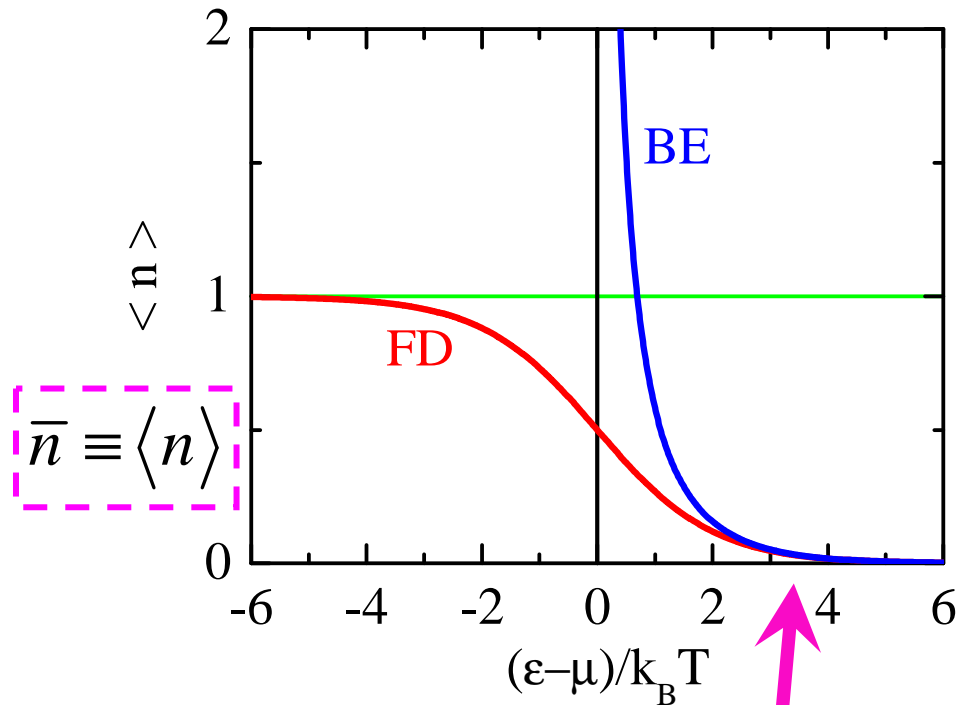
Конечный диапазон разрешенных импульсов



$$T \ll T_C, T_F$$



# Ферми-Дирак vs Бозе-Эйнштейн



$$\bar{n} \equiv \langle n \rangle$$

$$\bar{n}_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

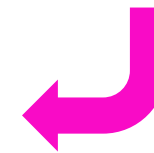
$$\bar{n}_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

$$\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \gg 1, \implies \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) \gg 1$$

$$\bar{n}_{FD}(\epsilon) \approx \bar{n}_{BE}(\epsilon) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)}$$

**Распределение  
Максвелла-Больцмана**

$$\bar{n}_{MB}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)}$$



# Большой канонический потенциал

Среднее число фермионов в состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})$$

Среднее число частиц в ансамбле:

$$\langle N \rangle = \sum_{\{i\}} \langle n_i \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\{i\}} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T} \right) \right]$$



$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$



$$\Phi = -k_B T \sum_{\{i\}} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T} \right) \right]$$

Среднее число бозонов в состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})$$

Среднее число частиц в ансамбле:

$$\langle N \rangle = \sum_{\{i\}} \langle n_i \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\{i\}} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T} \right) \right]$$



$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$



$$\Phi = k_B T \sum_{\{i\}} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T} \right) \right]$$

# Распределение Максвелла-Больцмана (Модель идеального газа)

**Напомним:** распределение Больцмана, полученное из канонического ансамбля:

$$Z_1 = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}; \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left[ \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right]$$

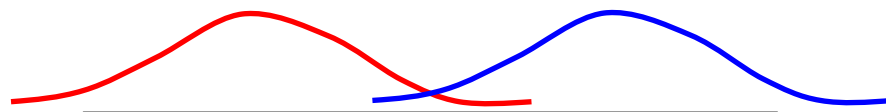
$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{N}{Z_1} \rightarrow \frac{N}{Z_1} = e^{\beta\mu}$$

Среднее число частиц в данном состоянии ( $N$  частиц в объеме  $V$ ):

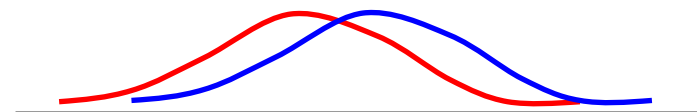
$$\bar{n}_{MB}(\varepsilon) = N \cdot P(\varepsilon) = \frac{N}{Z_1} \exp(-\beta\varepsilon) = \exp(\beta\mu) \exp(-\beta\varepsilon) = \exp\left[-\beta(\varepsilon - \mu)\right]$$

Распределение Максвелла-Больцмана возникает из распределений Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна в пределе малой плотности

$$\bar{n}_{MB}(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)$$

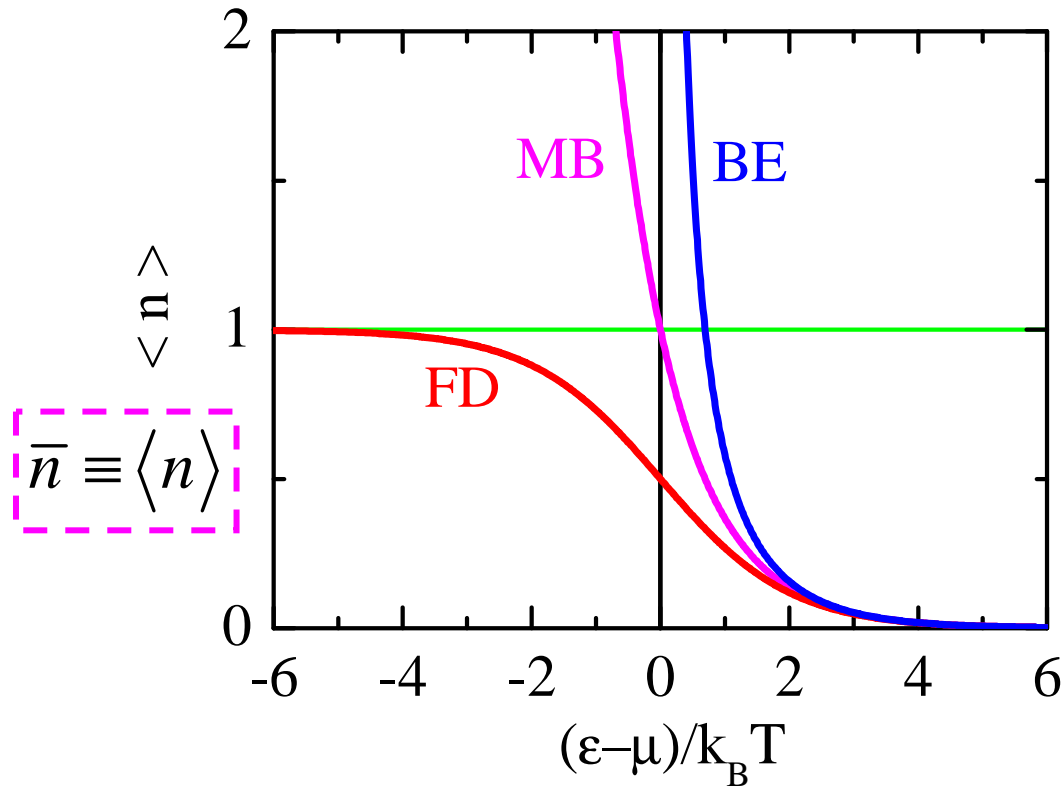


$$n \ll 1; \quad (N/Z_1 \gg 1; \quad \mu < 0)$$



$$n \sim 1$$

## Все распределения одним взглядом



$$\bar{n}_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

$$\bar{n}_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

$$\bar{n}_{MB}(\epsilon) = \exp\left(-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)$$

Какие значения  $\mu_{MB}$ ,  $\mu_{FD}$  и  $\mu_{BE}$ , разрешены если энергия  $\epsilon \geq 0$ ?

$$\mu_{MB} < 0$$

$$\mu_{FD} < \epsilon_F (> 0)$$

$$\mu_{BE} < \min(\epsilon) = 0$$

(в противном случае числа заполнения становятся отрицательными)

# Все распределения одним взглядом

## Больцманн

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)}$$

Частицы неразличимы  
 $Z = (Z_1)^N / N!$   
 $n_k \ll 1$

Спин не важен

Частицы локализованы  
( $\Psi$  не перекрываются)

Молекулы газа  
при низкой плотности

Число частиц  
в микросостоянии  
неограниченно

## Бозе-Эйнштейн

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Частицы неразличимы  
Целый спин: 0, 1, 2 ...

Бозоны

Волновые функции  
перекрываются  
полная  $\Psi$  симметрична

фотоны, атомы  $^4\text{He}$

Число частиц  
в микросостоянии  
неограниченно

## Ферми-Дирак

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Частицы неразличимы  
Полуцелый спин: 1/2, 3/2, 5/2 ...

Фермионы

Волновые функции  
перекрываются  
полная  $\Psi$  антисимметрична

свободные электроны  
в металлах

Не более 1 частицы  
в микросостоянии

# В каком случае распределение Максвелла-Больцмана неприменимо?

**Ответ:** когда  $\mu = -k_B T \ln \left( \frac{V}{N \lambda^3} \right) \rightarrow 0$  (или  $n = N/V \leq \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ )

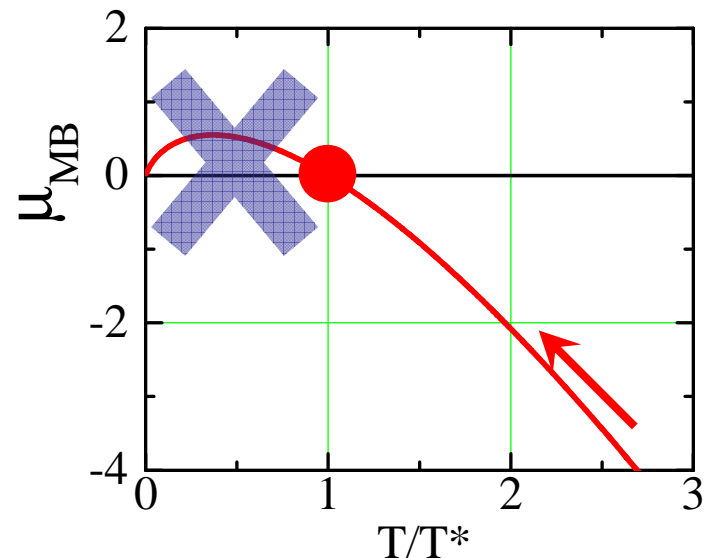
Если плотность состояний ( $n$ ) фиксирована, то  $\mu$  зависит от  $T$ .

$$\mu_{MB} = -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

$$\mu \rightarrow 0^- \Leftrightarrow n \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = 1 \quad k_B T^* = \frac{h^2}{2\pi m} n^{2/3}$$

Если  $n = N/V > \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$  то газ

называется **вырожденным**



**$T^*$ :** Температурный масштаб (энергия), на котором существенными становятся квантовые эффекты.

$$T^* \sim \begin{cases} T_F & \longrightarrow \text{Вырожденный газ Ферми} \\ T_B & \longrightarrow \text{Бозе-Эйнштейновская конденсация} \end{cases}$$

# Электронный газ

**Основное положение:** Электроны проводимости в металле по аналогии с моделью идеального газа могут быть рассмотрены как свободные частицы во внешнем потенциале создаваемом атомами. Термодинамика такого электронного газа описывается статистикой Ферми-Дирака.

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

Состояние свободного электрона задается его импульсом  $\mathbf{k}$ , энергией  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  и химическим потенциалом  $\mu$ .

Уточним форму функции распределения вырожденного электронного газа. Поскольку энергия электронов по отношению к нулевому уровню, задаваемому значением  $\mu$ , должна удовлетворять условию  $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ , то  $f_{\mathbf{k}} = f(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)$  и функция распределения электронов по энергии на единицу объема (плотность состояний) имеет вид:

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \quad \downarrow \quad g(\varepsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta[\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_0)] \quad \varepsilon_F \equiv \mu(T=0) = \mu_0$$
$$\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \quad \downarrow \quad g(\varepsilon) = \left(2\right) \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \delta\left(\varepsilon + \mu_0 - \frac{p^2}{2m}\right) = \frac{8\pi}{h^3} (2(\varepsilon + \mu_0)m^3)^{1/2}$$



# Вырожденный электронный газ

Основные термодинамические характеристики вырожденного электронного газа выражаются через функцию распределения Ферми-Дирака  $f(\varepsilon)$  и функцию плотности электронных состояний  $g(\varepsilon)$

Плотность числа электронов  $\longrightarrow$  
$$N/V = \int g(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon$$

Плотность энергии  $\longrightarrow$  
$$E/V = \int g(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) (\varepsilon + \mu_0) d\varepsilon$$

При  $T=0$ , все низкоэнергетические состояния с энергией меньше энергии Ферми  $\varepsilon_F = \mu_0$  заполнены. В импульсном пространстве это условие определяет сферическую **поверхность Ферми** радиусом  $p_F^2 = 2m\varepsilon_F$

Число состояний с энергией меньше чем  $\varepsilon_F$ : 
$$\frac{4\pi}{3} p_F^3 \cdot V \cdot \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} = N$$

$$p_F = \hbar(3n\pi^2)^{1/3}; \quad n = N/V$$

Определим среднее расстояние между электронами как  $a = \hbar/p_F$ . Тогда энергия  $\varepsilon_F \sim \hbar^2/ma^2$ ;  $a \sim 1/n^{1/3}$  - **энергия нулевых колебаний**.

Принцип неопределенности: чтобы поместить электрон в объеме с характерным размером  $a$  его импульс должен быть порядка  $\hbar/a$ .

# Проблемы с классической теорией электронной проводимости

- В 1900 г. П.Друде построил классическую теорию проводимости электронов в металле. Главный результат: электрическая проводимость  $\sigma$  пропорциональна внешнему электрическому полю (закон Ома), причем

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

- Длина свободного пробега электрона  $\tau$  классически определяется как  $\tau = l/\bar{v}$
- При этом проводимость любого металла должна быть пропорциональна  $T^{-1/2}$ .
- Проблемы с экспериментальными данными: на самом деле для большинства металлов  $\sigma \sim T^{-1}$
- Теория Друде предсказывает теплоемкость электронного газа равной  $9/2 Nk_B$  - эксперимент этого не подтверждает.

**Задача:** вычислить теплоемкость квантового электронного газа

# Электронно-дырочный газ

**Напомним:** только электроны с энергией, отличающейся от энергии Ферми  $\varepsilon_F$  на величину порядка  $k_B T$ , могут участвовать в тепловых процессах, их доля составляет  $k_B T / \varepsilon_F$ .

Состояния ниже поверхности Ферми практически заполнены, но некоторые из них свободны - образуются **дырки** которые также являются фермионами.

Электронно-дырочную систему следует рассматривать как смешанный газ квазичастиц - дырок ниже поверхности Ферми - и электронов над ней, импульс дырок меньше чем  $p_F$  а импульс тепловых электронов несколько превышает  $p_F$ . С уменьшением температуры газ становится более разреженным.

При  $T=0$  полная энергия системы равна нулю - нет ни дырок ни тепловых электронов. Следовательно, состояние с энергией  $-\varepsilon'$  соответствует дырке с энергией  $\varepsilon'$ . Положим точку отсчета энергии от энергии Ферми, т.е.  $\mu=0$ . Тогда энергия дырки определена как энергия, необходимая для теплового возбуждения электронного состояния.

# Энергия электронного газа

## Вычислим энергию газа Ферми.

Элемент объема фазового пространства свободной частицы

$$\int dw = \int g d\vec{r} d\vec{p} = g \int dx dy dz \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} = V \int \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}$$

В нерелятивистском случае  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ;  $d\varepsilon = \frac{p dp}{m}$ ;  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$

$$dw = 2\pi V \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{(2\pi\hbar)^3} = A \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon; \quad A = 2\pi V \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$$

Среднее число частиц и средняя энергия электрона (статистика Ферми-Дирака):

$$\langle N \rangle = \int f(\varepsilon) dw = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon; \quad \langle E \rangle = \int \varepsilon f(\varepsilon) dw = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

Большой канонический потенциал

$$\begin{aligned} \Phi &= -k_B T \sum_{\{i\}} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T} \right) \right] = -A k_B T \int_0^{\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right] d\varepsilon \\ &= -\frac{2}{3} A k_B T \varepsilon^{3/2} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right] \Big|_0^{\infty} - \frac{2}{3} A \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon \varepsilon^{3/2}}{\exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) + 1} \end{aligned}$$

# Энергия электронного газа

Большой канонический потенциал  $\Phi = -PV$

$$\Phi = -\frac{2}{3}A \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon \varepsilon^{3/2}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = -\frac{2}{3}A \int_0^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} = -\frac{2}{3} \langle E \rangle$$

Внутренняя энергия электронного газа:  $PV = \frac{2}{3} E$

Оценим максимальную энергию газа на поверхности Ферми ( $T=0$ ).

Среднее число частиц

$$\langle N \rangle = \int f(\varepsilon) dw = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon; \quad f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0 = \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \mu_0 = \varepsilon_F \end{cases}$$

$$\langle N \rangle = A \int_0^{\mu_0} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3} A \mu_0^{3/2}; \quad A = V \frac{2\pi g(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \rightarrow \mu_0 = \left(\frac{2}{3} \frac{N}{A}\right)^{2/3} \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Внутренняя энергия вырожденного газа Ферми:

$$\langle E \rangle = A \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} A \mu_0^{5/2} = \frac{3}{5} \langle N \rangle \mu_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

Уравнение состояния вырожденного газа Ферми:

$$PV = \frac{2}{3} E = \frac{2}{5} N \varepsilon_F$$

## Подводя итоги: Вырожденный газ Ферми ( $T=0$ )

При  $T=0$  функция распределения Ферми-Дирака стремится к  $\langle n(\varepsilon) \rangle \rightarrow -\theta(\varepsilon - \varepsilon_F)$

$$\bar{n}_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Энергия Ферми  $\varepsilon_F$  соответствует  $\mu(T=0) = \mu_0$

При  $T=0$  полное число фермионов (спин  $S$ ) в вырожденном ферми-газе есть:

$$N = \int_0^{\infty} g^{3D}(\varepsilon) \cdot \bar{n}_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} g^{3D}(\varepsilon) d\varepsilon = (2S + 1)V \frac{4\pi}{3h^3} (2m\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow \mu_{FD}(0) = \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left[ \frac{3}{(2S + 1) \cdot 4\pi V} N \right]^{\frac{2}{3}} \quad k_B T_F \equiv \varepsilon_F \quad k_B T^* = \frac{h^2}{2\pi m} (n)^{\frac{2}{3}}$$

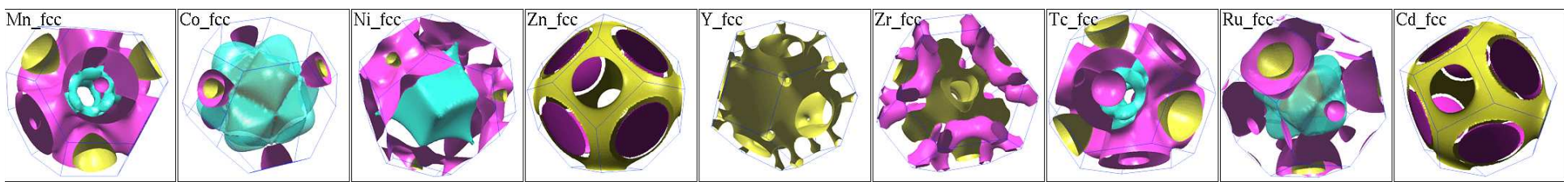
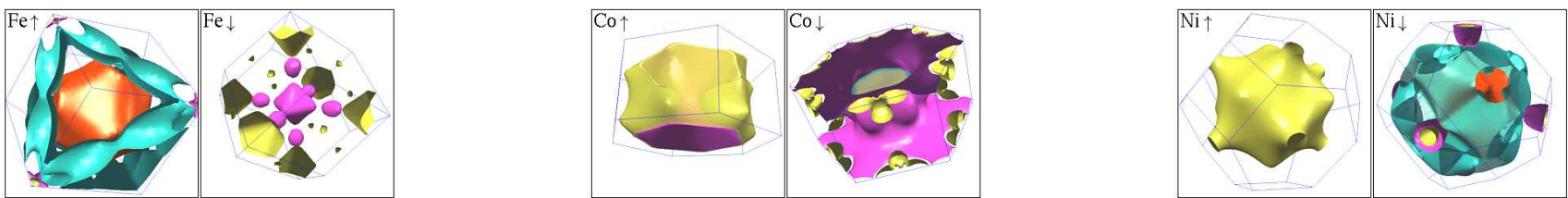
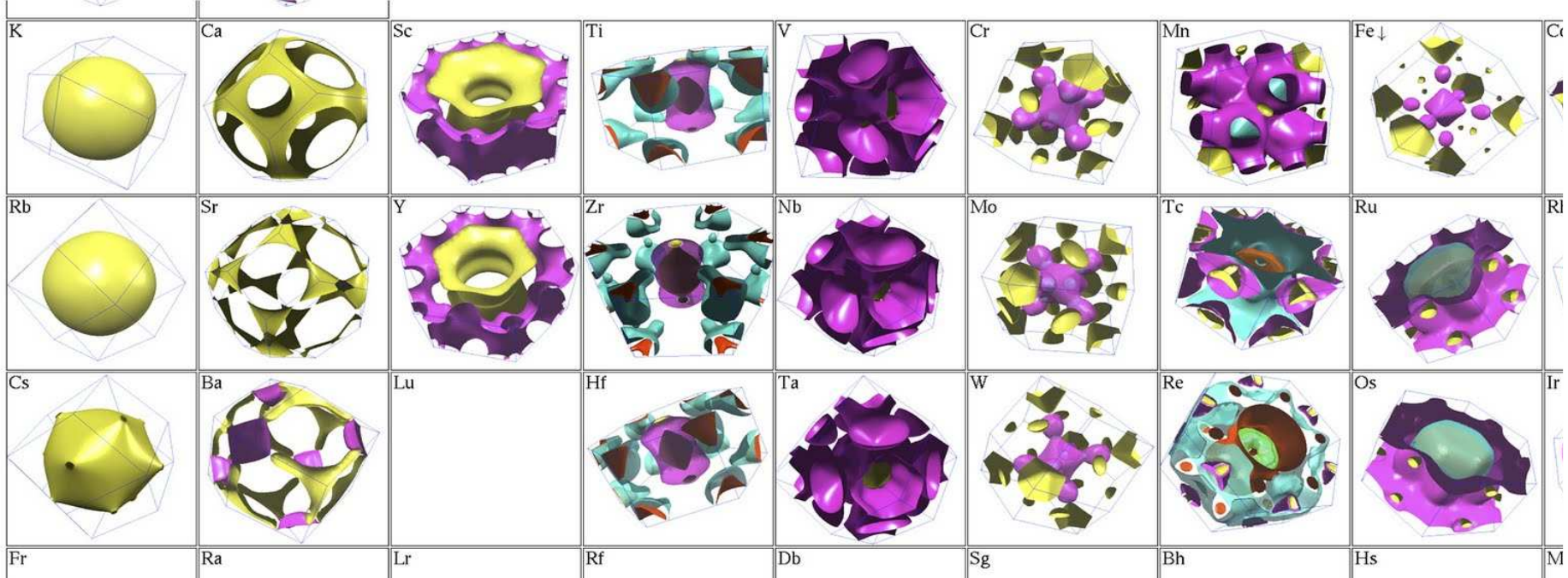
Для электронов в металле  $S=1/2$ , т.е.  $\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{3/2}$  и  $T_F \approx 300$  К

**Внутренняя энергия вырожденного газа Ферми? Наивные ожидания - при  $T=0$  энергия равна 0?**

$$E(0) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon g^{3D}(\varepsilon) \bar{n}_{FD}(\varepsilon) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad \Longrightarrow \quad \langle \varepsilon(0) \rangle = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

Энергия нулевых колебаний!

# Поверхность Ферми



## Вырожденный газ Ферми (предел $T=0$ )

Для большинства металлов среднее расстояние между электронами  $\sim 10^8 \text{ cm}$  и  $\varepsilon_F \sim 1 \text{ eV} \sim 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$ . При обычных температурах  $T \ll \varepsilon_F$ , то есть большинство электронов находится внутри поверхности сферы Ферми и электронный газ практически вырожден.

Большая внутренняя энергия  $E$  вырожденного ферми-газа при  $T=0$  является следствием действия запрета Паули.

**Напомним:** внутренняя энергия газа  $E/N = 3/5 \varepsilon_F$ .  $\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{3/2}$   
Каково давление вырожденного ферми-газа?

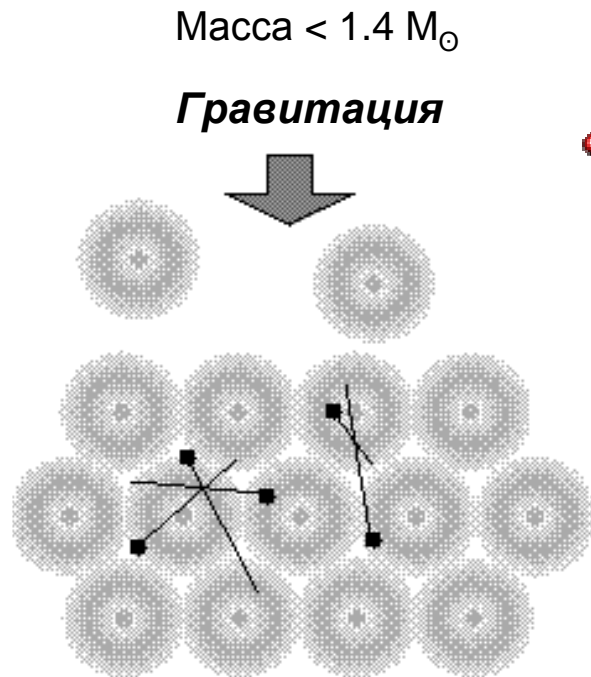
$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} = - \frac{3}{5} N \left( \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V} \right)_{N,S} = - \frac{3}{5} N \left( - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_F}{V} \right) = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2} PV}$$

Из-за запрета Паули только один электрон может иметь нулевой импульс - давление вырожденного газа Ферми огромно! Этот эффект объясняет причину существования сверхплотных звезд: белых карликов (сверхплотные электронные состояния) и нейтронных звезд.



# Эволюция звезд: гравитация против давления электронного газа

- Баланс гравитационного и радиационного давления поддерживает стабильность горящих звезд
- Если горение прекратилось, то давление **вырожденного электронного газа** при высоких плотностях поддерживает стабильность умерших или несостоявшихся звезд: (белые карлики, Юпитер)
- давление **вырожденного нейтронного газа** при высоких плотностях поддерживает стабильность нейтронных звезд (пульсары)



## Белый карлик:

Давление электронного газа  
противостоит гравитации

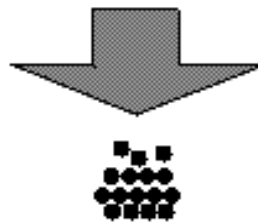
### Сириус В:

$$M \sim 2 \cdot 10^{33} \text{ g}; \quad \rho \sim 10^5 \text{ g/cm}^3$$

$$R \sim 2 \cdot 10^9 \text{ cm}; \quad n \sim 10^{30} \text{ cm}^{-3}$$

$1.4 M_{\odot} < \text{Масса} < 3 M_{\odot}$

**Гравитация**



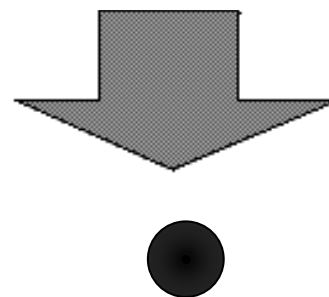
## Нейтронная звезда:

атомы сдавлены гравитацией  
 $e + p \rightarrow n + \nu$

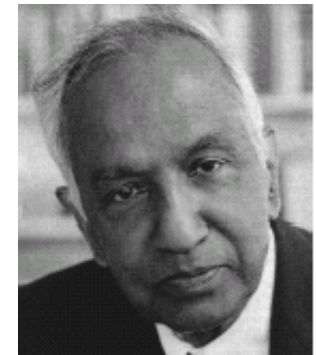
Давление нейтронного газа  
противостоит гравитации

$3 M_{\odot} < \text{Масса}$

**Гравитация**



Победа гравитации:  
**Черная дыра**



Р.Чандрасекар

# Электронный газ при низких температурах

Среднее число частиц и средняя энергия электрона:

$$N = \int f(\varepsilon) d\omega = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon; \quad E = \int \varepsilon f(\varepsilon) d\omega = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon. \quad A = V \frac{2\pi g(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$$

**Техническая часть задачи:** научиться вычислять интегралы вида

$$I_n = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^n d\varepsilon \implies N = AI_{1/2}; \quad E = AI_{3/2}$$

$$\bullet \quad I_n = \frac{\varepsilon^{n+1}}{n+1} f(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{n+1} \int_0^{\infty} \varepsilon^{n+1} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{n+1} \int_0^{\infty} \varepsilon^{n+1} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

Определим переменную  $x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$ ;  $\varepsilon = k_B T x + \mu$  и рассмотрим функцию

$$f(x) = \frac{1}{e^x + 1}; \quad \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{\partial f}{\partial x} dx$$

$$\bullet \bullet \quad I_n = -\frac{1}{n+1} \int_{\beta\mu}^{\infty} (\mu + k_B T x)^{n+1} \frac{\partial f}{\partial x} dx = -\frac{\mu^{n+1}}{n+1} \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 + \frac{x}{\beta\mu}\right)^{n+1} \frac{\partial f}{\partial x} dx$$

Разложение в ряд:

$$\left(1 + \frac{x}{\beta\mu}\right)^{n+1} \approx 1 + (n+1) \frac{x}{\beta\mu} + \frac{(n+1)n}{2} \left(\frac{x}{\beta\mu}\right)^2 + \dots$$

# Техника вычисления интегралов I

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial x} dx = f(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} = \frac{1}{e^x + 1} \Big|_{-\infty}^{\infty} = -1$$

$$x = (\varepsilon - \mu) / k_B T$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx = 0; \quad I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = ? \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^n \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 2n!(1 - 2^{1-n})\zeta(n)$$

$\xi$ -функция Римана:  $\zeta(n) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-n}; \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}; \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$

**Замечание:** производная  $\frac{\partial f}{\partial x}$  симметрична относительно замены  $x \rightarrow -x$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \implies -\frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} \frac{e^{2x}}{e^{2x}} = -\frac{e^x}{(1 + e^x)^2}$$

$$-2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \approx -2 \int_0^{\infty} x^2 (e^{-x} - 2e^{-2x} + 3e^{-3x} - \dots) dx = -4(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots) = -\frac{\pi^2}{3}$$

$$I_n \approx \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[ 1 + \frac{\pi^2(n+1)n}{6} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

# Теплоемкость электронного газа

Среднее число частиц и средняя энергия электрона:

$$N = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = AI_{1/2}; \quad E = A \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = AI_{3/2}. \quad A = V \frac{2\pi g(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$\downarrow \quad I_n \approx \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[ 1 + \frac{\pi^2(n+1)n}{6} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad \downarrow$$

$$N = \frac{2}{3} A \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]; \quad E = \frac{2}{5} A \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

**Напомним:** при нулевой температуре  $N = \frac{2}{3} A \mu_0^{3/2}; \quad E = \frac{2}{5} A \mu_0^{5/2} \rightarrow A = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2}$

**Поправки к химпотенциалу и энергии электронного газа ( $T \ll T_F$ ):**

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3} \approx \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad \mu_0 = \varepsilon_F!$$

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0^{-3/2} \mu_0^{5/2} \left[ 1 - \frac{5\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{5} N \mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B^2 T}{\mu_0} = \alpha T$$

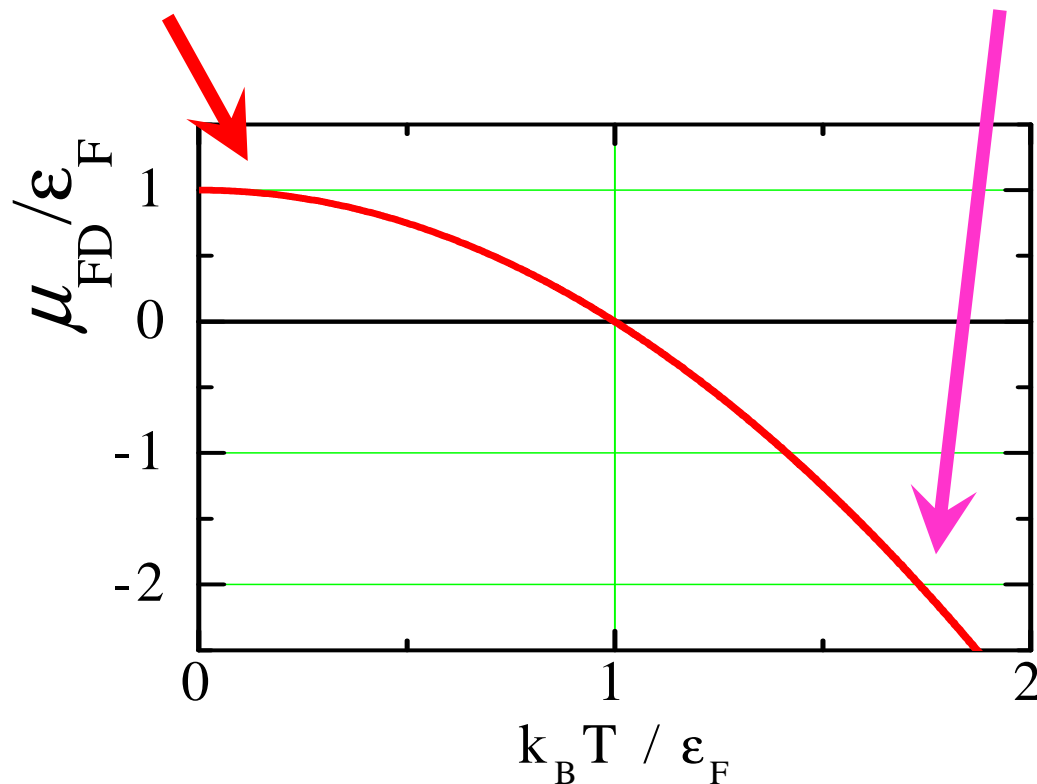
# Химпотенциал электронного газа (плотность $n=const$ )

Разложение Зоммерфельда  
( $T \ll T_F$ )

$$\frac{\mu(T)}{\varepsilon_F} \approx 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2$$

Предел Максвелла-Больцмана  
( $T \gg T_F$ )

$$\mu = -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$



## Пример: Фермионный газ нуклонов в ядре

Рассмотрим поведение нуклонов (протонов и нейтронов) в больших атомных ядрах тяжелых элементов. Как протоны и нейтроны подчиняются статистике Ферми-Дирака.

**Задача:** оценить плотность нуклонного газа.

Размер системы (ядра) состоящей из  $N$  нуклонов:  $R = N^{1/3} r_n \approx N^{1/3} 1.3 \cdot 10^{-15} m$

Плотность нуклонов в ядре:  $n = \frac{N}{V} = \frac{3N}{4\pi R^3} \approx 10^{44} m^{-3}$

Предположим что число протонов равно числу нейтронов,  $n_p = n_n = 0.5 \cdot 10^{44} m^{-3}$ .  
Тогда энергия Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{3/2} = \frac{(6.6 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 1.6 \cdot 10^{-27}} \left( \frac{3 \cdot 10^{44}}{2\pi} \right)^{2/3} = 4.3 \cdot 10^{-12} J = 21 MeV$$

$\varepsilon_F \gg k_B T$  – система сильно вырождена и нуклоны очень «холодные» - все они находятся в основном состоянии.

Средняя кинетическая энергия частицы вырожденного газа фермионов составляет 3/5 энергии Ферми -  $E = 16 MeV$  - нуклоны в ядре нерелятивистские!

# Электронный газ в металлах

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]; \quad E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

Уравнение состояния электронного газа:

$$PV = \frac{2}{3} E = \frac{2}{5} N \mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

**Металл:** Кристаллическая решетка + электронный газ:  $C_{мет} = C_{реш} + C_e$ .

Энергия взаимодействия  $E_{int} \sim \frac{e^2}{a}$ ;  $a \sim \langle r \rangle \sim \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \implies E_{int} \sim e^2 \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$

Если  $E_{int} \ll \mu_0$  то мы рассматриваем идеальный Ферми газ

$$N = \frac{2}{3} A \mu_0^{\frac{3}{2}}; \quad \rightarrow \mu_0 = \left( \frac{3N}{2A} \right)^{\frac{2}{3}} = \left( \frac{3N h^3}{8\pi V (2m)^{3/2}} \right)^{\frac{2}{3}} \sim \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m}$$

Условие идеальности:

$$E_{int} \sim e^2 \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \ll \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \implies \frac{N}{V} \gg \left( \frac{e^2 m}{h^2} \right)^3$$



# Электронный газ в металлах

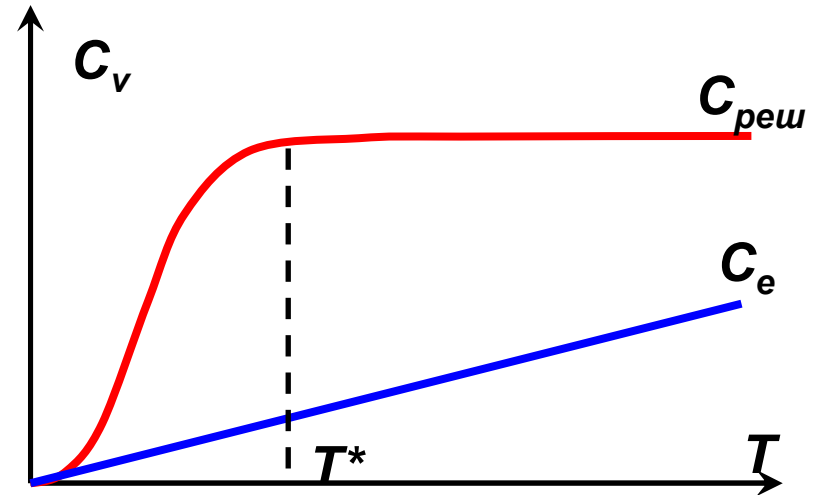
Если  $T \gg T^*$  то  $C_{реш} = 3Nk_B$

Вклад электронов  $C_e = \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk_B^2 T}{\mu_0}$

Для обычных металлов  $\mu_0 = 5 \text{ eV}$  и при  $T \sim 300 \text{ }^\circ\text{K}$  и тепловая энергия  $k_B T \sim 0.025 \text{ eV}$

↓

$$\frac{C_e}{C_{реш}} = \frac{\pi^2}{6} \frac{k_B T}{\mu_0} \sim 10^{-2}$$



Вклад электронов незначителен при обычных температурах

Парамагнетизм электронного газа в металлах ( $T=0$ ):

$$s_z = \pm \hbar/2 \implies \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

Энергия электрона во внешнем магнитном поле при  $T=0$ :  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \mu_B H \leq \mu_0$

$$\left. \begin{aligned} N_{\uparrow} &= \frac{4\pi V}{3h^3} p_{\uparrow}^3; & \frac{p_{\uparrow}^2}{2m} &= \mu_0 - \mu_B H; \\ N_{\downarrow} &= \frac{4\pi V}{3h^3} p_{\downarrow}^3; & \frac{p_{\downarrow}^2}{2m} &= \mu_0 + \mu_B H \end{aligned} \right\}$$

Полный магнитный момент системы:

$$M = -\mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\frac{4\pi V}{3h^3} \mu_B (p_{\uparrow}^3 - p_{\downarrow}^3)$$

$$\mu_0 \gg \mu_B H \implies M \approx 3H\mu_B^2 \frac{4\pi V}{3h^3} \frac{(2m\mu_0)^{3/2}}{\mu_0} = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2 N}{\mu_0} H \implies \chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{3}{2} \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F}$$

**Проблема:** эта зависимость экспериментально **не подтверждается**



# Парамагнетизм электронного газа в металлах ( $T \ll T_F$ )

Функция распределения Ферми-Дирака  $f(\varepsilon \mp \mu_B H) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon \pm \mu_B H - \mu}{k_B T}\right) + 1}$

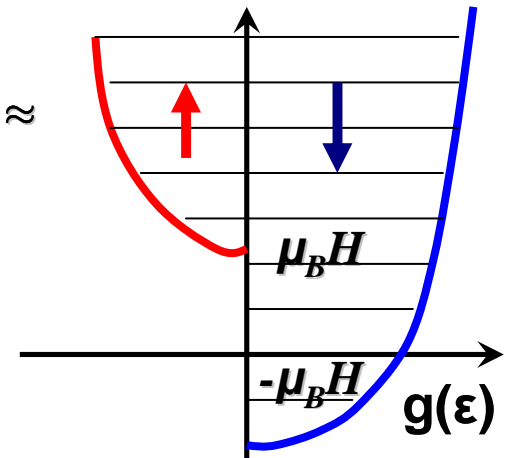
Знание функции плотности электронных состояний  $g(\varepsilon)$

$$d\omega = 2\pi(2s + 1)V \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{h^3} = g(\varepsilon) d\varepsilon; \implies g(\varepsilon) = 4\pi V \sqrt{\varepsilon} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

позволяет записать

$$M = \mu_B \int_0^\infty [f(\varepsilon - \mu_B H) - f(\varepsilon + \mu_B H)] d\omega = \left[ f(\varepsilon - \mu_B H) \approx f(\varepsilon) - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \mu_B H \right] \approx$$

$$\approx -2\mu_B^2 H \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = -\frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu_B^2 H \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$



**Напомним:**

$$I_n = \int_0^\infty \varepsilon^n f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{1}{n+1} \int_0^\infty \varepsilon^{n+1} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \approx \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[ 1 + \frac{\pi^2 n(n+1)}{6} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

$$I_{-1/2} = 2\mu^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \longrightarrow \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{2} I_{-1/2} = -\mu^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

## Парамагнетизм электронного газа в металлах ( $T \ll T_F$ )

$$\int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{2} I_{-1/2} = -\mu^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] = -\mu_0^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

Средний индуцированный магнитный момент :

$$M = -\frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu_B^2 H \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu_B^2 H \sqrt{\mu_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] = g(\varepsilon) \mu_B^2 H \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

Намагниченность электронного газа

$$\chi = \mu_B^2 g(\varepsilon) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] > 0$$

Поскольку  $\mu_0 = k_B T_F = \left( \frac{3N h^3}{8\pi V (2m)^{3/2}} \right)^{\frac{2}{3}}$

можно записать альтернативно

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{N \mu_B^2}{\mu_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

Система называется **парамагнитной** если  $\chi > 0$  и **диамагнитной**, если  $\chi < 0$

# Электронный газ: уровни Ландау

*Два эффекта наблюдаемых в электронном газе во внешнем магнитном поле:*

- Спины электронов стремятся выстроиться по направлению поля
- Электроны движутся по круговым квантованным орбитам

$$\mathcal{H} = \frac{(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m}; \quad \vec{H} = \nabla \times \vec{A}$$

$$v = \frac{er}{mc}H; \quad \vec{p} = m\vec{v} - \frac{e}{c}\vec{A}$$

Уравнения движения:  $\left(\omega = \frac{eH}{mc}\right)$

$$\dot{v}_x = -\omega v_y; \quad \dot{v}_y = -\omega v_x$$

Движение в плоскости  $xу$  является осцилляторным:

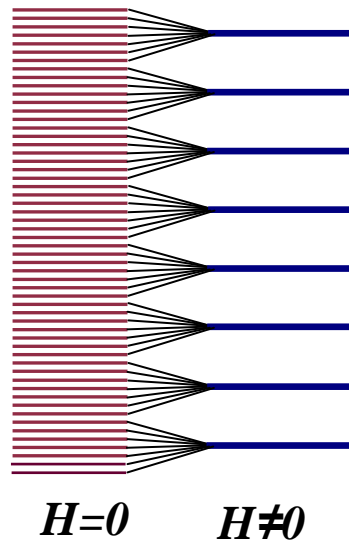
$$\varepsilon_{xy} = \hbar\omega (l + 1/2) = \frac{e\hbar}{mc}H (l + 1/2) = 2H\mu_B (l + 1/2), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Энергетические уровни электрона в магнитном поле (уровни Ландау):

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2H\mu_B (l + 1/2)$$

# Диамагнетизм электронного газа в металлах ( $T \gg T_F$ )

**Замечание:** спектр уровней энергии в плоскости  $xy$  сильно вырожден:



$$2H\mu_B l < \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} < 2H\mu_B(l+1)$$

$H = 0$  : число уровней в интервале  $dp_x dp_y$ :  $\frac{L^2}{(2\pi\hbar)^2} dp_x dp_y$   
 Степень вырождения уровней при  $H \neq 0$

$$\frac{L^2}{(2\pi\hbar)^2} \int dp_x dp_y = \frac{L^2}{h^2} \int 2\pi p dp = \frac{L^2}{h^2} 4\pi H m \mu_B = \boxed{\frac{L^2 e H}{hc}}$$

$2H\mu_B l < \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} < 2H\mu_B(l+1)$

Одноэлектронная статсумма:  $Z_1 = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{l=0}^{\infty} \frac{L^2 e H}{hc} \exp \left[ -\beta \left( 2H\mu_B \left( l + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \right) \right]$

$$= \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h} \cdot L \cdot \frac{L^2 e H}{hc} \frac{e^{-\beta H \mu_B}}{1 - e^{-2\beta H \mu_B}} = V \cdot \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{H \mu_B / k_B T}{\sinh(H \mu_B / k_B T)}$$

**Предположение:** температура достаточно высока и можно использовать статистику Больцмана

# Диамagnetизм электронного газа в металлах ( $T \gg T_F$ )

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}; \quad Z_1 = V \cdot \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{H \mu_B / k_B T}{\sinh(H \mu_B / k_B T)}$$

Средний индуцированный магнитный момент:

$$M = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = N k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln \frac{H \mu_B / k_B T}{\sinh(H \mu_B / k_B T)} = -N \mu_B \left[ \coth \left( \frac{H \mu_B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{H \mu_B} \right]$$

В слабых магнитных полях

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + O(x^5); \quad x = \frac{H \mu_B}{k_B T}$$

Диамagnetизм Ландау  $M \approx -N \frac{H \mu_B^2}{3 k_B T} < 0;$

$$\chi \approx -N \frac{\mu_B^2}{3 k_B T}$$

**Закон Кюри**

**Задача:** что происходит при низких температурах?

$$\mathcal{H} = \frac{(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} - \mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}; \quad \varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_B H \left( l + \frac{1}{2} \right) + \mu_B H$$

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}; \quad Z_1 = V \cdot \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{H \mu_B / k_B T}{\sinh(H \mu_B / k_B T)} 2 \cosh(H \mu_B / k_B T)$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \approx \frac{N}{k_B T} \left( \mu_B^2 - \frac{\mu_B^2}{3} \right)$$

**Парамагнетизм Паули**