

Лекция 14.

Термодинамика электронных возбуждений в металлах. Теплоемкость и тепловое расширение электронной системы. Магнитная восприимчивость. Конкуренция парамагнетизма и диамагнетизма.

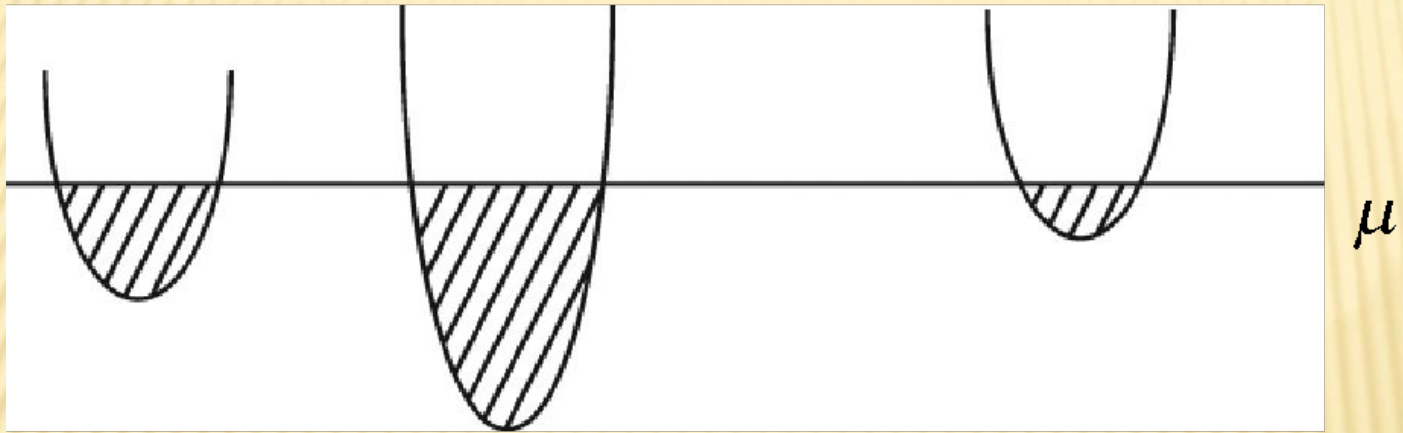
Термодинамика электронов металла.

Первоначально мы хотим найти теплоемкость. Различные термодинамические потенциалы описывают систему при определенных параметрах.

Мы имеем специфическую систему; электроны описываются распределением Ферми, следовательно, существует обрезающая энергия или химический потенциал. μ - параметр задачи;

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \sum_n \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_n(\mathbf{q})}{kT}} \right) =$$

Сумма по \mathcal{N} обозначает перечисление всех тех зон, где есть занятые состояния:



$$= -kT \int_0^{\infty} d\varepsilon N_e \left\{ \frac{1}{N_e} \sum_{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma} \delta(\varepsilon - E_n(\mathbf{q})) \right\} \varepsilon \ln \left(1 + e^{-\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) =$$

$$g(\varepsilon) = V g^{(1)}(\varepsilon)$$

(Здесь $g(\varepsilon)$ - функция плотности , $g^{(1)}(\varepsilon)$ - удельная функция плотности.)

$$= -kTN_e V \int_0^\infty d\varepsilon g^{(1)}(\varepsilon) \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) =$$

(Возьмем интеграл по частям; $Z^{(1)}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon d\varepsilon' g^{(1)}(\varepsilon')$ - плотность состояний.)

$$= -kTN_e V \left\{ \cancel{Z^{(1)}(\varepsilon) \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right)} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty z^{(1)}(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}} e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \left(-\frac{1}{kT} \right) \right\} =$$

(На нижнем пределе $Z^{(1)}(0) = 0$, по определению, на верхнем - $\ln 1 = 0$)

(На нижнем пределе $Z^{(1)}(0) = 0$, по определению, на верхнем - $\ln 1 = 0$)

$$= -kT N_e V \frac{1}{kT} \int_0^\infty d\varepsilon \bar{n}(\varepsilon) Z^{(1)}(\varepsilon), \quad \text{где } \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

$$\Omega = -N_e V \int_0^\infty d\varepsilon \bar{n}(\varepsilon) z^{(1)}(\varepsilon) \quad \text{общим свойством Ферми - распределения для}$$

$$\mu \quad \boxtimes \quad kT$$

↓

↓ 10^{-2} eV .

10 eV

реальных металлов является условие

Рассмотрим интеграл вида $I = \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{F(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} =$

(Введем $z = \frac{\varepsilon-\mu}{kT} \rightarrow \varepsilon = \mu + z \cdot kT$ $d\varepsilon = kT dz$)

$$= kT \int_{-\frac{\mu}{kT}}^{\infty} dz \frac{F(\mu + kTz)}{e^z + 1} = kT \left\{ \int_0^{\infty} dz \frac{F(\mu + kT \cdot z)}{e^z + 1} + \int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 dz \frac{F(\mu + kT \cdot z)}{e^z + 1} \right.$$

Заменяем в этом интеграле $z \rightarrow -z$

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = \frac{e^z + 1 - 1}{e^z + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1} \rightarrow \int_0^{\frac{\mu}{kT}} dz \frac{F(\mu - kT \cdot z)}{e^{-z} + 1}$$

с экспоненциальной точностью

$$I = kT \left\{ \int_0^{\infty} dz z \frac{F(\mu + kT \cdot z)}{e^z + 1} + \int_0^{\mu/kT} dz F(\mu - kT \cdot z) - \right.$$

$$\left. - \int_0^{\mu/kT} dz \frac{F(\mu - kT \cdot z)}{e^z + 1} \right\} \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + kT \int_0^z dz \frac{F(\mu + kTz) - F(\mu - kTz)}{e^z + 1}$$

обратным преобразованием от $kT \int_0^{\mu/kT} dz F(\mu - kTz)$.

Учитываемые (дающие основной вклад) Z в интеграле не превышают единицы, следовательно, в аргументе F идет сравнение μ и $\pm kT$.

При относительно невысоких температурах

$$F(\mu \pm kTz) \Big|_{z \leq 1} \approx F(\mu) + F'(\mu)(\pm kT \cdot z) + \dots$$

$$I \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + (kT)^2 2F'(\mu) \int_0^{\infty} dz \frac{z}{e^z + 1} + \dots$$

$$\frac{\pi^2}{12}$$

табличный интеграл, вычисленный с помощью коэффициентов Бернулли

Таким образом, выражение для интеграла приближенно равно

$$I \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 F'(\mu) + \dots ;$$

в результате $\Omega(T, V, \mu)$ приобретает вид:

$$\Omega(T, V, \mu) \approx -N_e V \int_0^\mu d\varepsilon z^{(1)}(\varepsilon) - N_e V \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot g^{(1)}(\mu \approx \varepsilon_F) + \dots$$

$$\approx \approx \approx^0 \approx \approx \approx$$

$$\Omega_0(0, V, \mu = \varepsilon_F)$$

учет температурной зависимости μ , отличие его от ε_F , здесь несущественно.

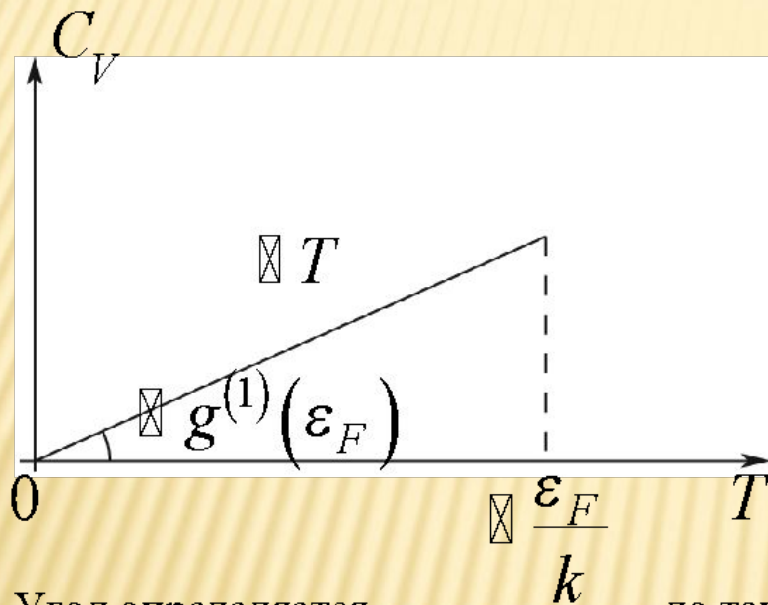
Параметр разложения - $-\frac{kT}{\mu} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \approx 10^{-3}$. μ отличается от ε_F в меру $\frac{kT}{\mu}$.

$$\text{Энтропия } S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{N_e, V} = k \cdot N_e V \frac{\pi}{3} \cdot kT g^{(1)}(\varepsilon_F)$$

В соответствии с теоремой Нерста так, как должно.

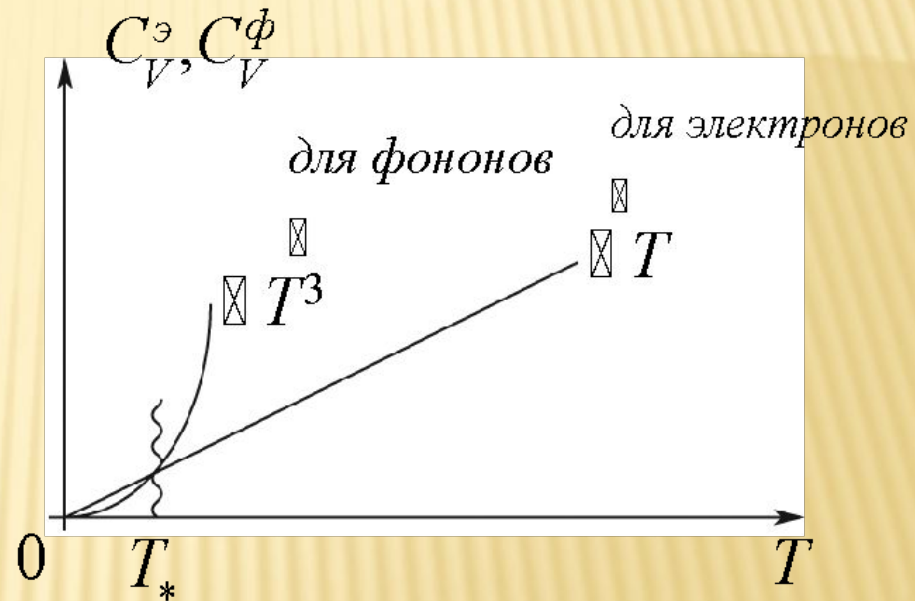
$S(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ электроны распределяются

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = k N_e V \frac{\pi^2}{3} k T g^{(1)}(\epsilon_F)$$



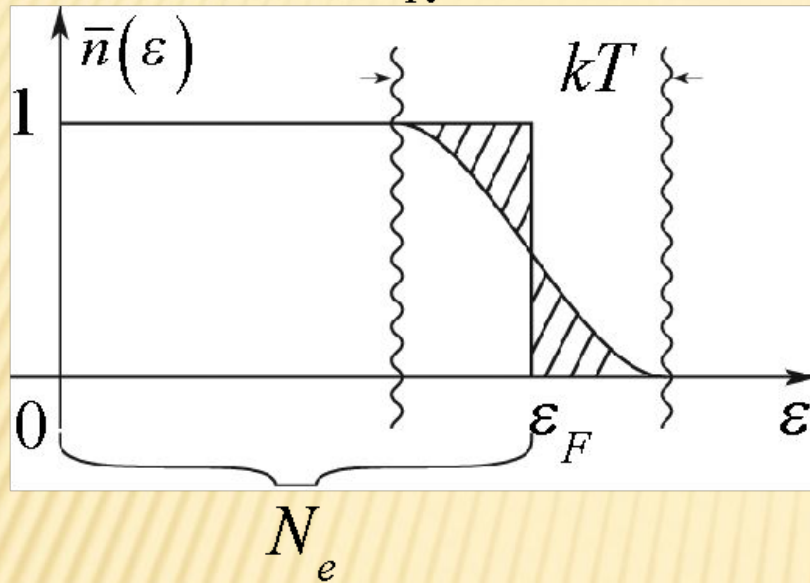
Угол определяется функцией плотности электрических состояний на поверхности Ферми

до таких температур можно пользоваться полученным выражением



т.о., начиная греть металл, мы в первую очередь разогреваем электроны

Электронная теплоемкость определяет поведение металла при низких температурах и остается линейной функцией вплоть до точки плавления.



Только в полоске шириной kT электроны могут это kT «подобрать» и перепрыгнуть в состояние с большей энергией..

Такие «перескоки» возможны только вблизи ϵ_F . Получим результат для теплоемкости из качественных соображений. Число электронов, которые могут изменить свои состояния

$$\Delta N_e \approx N_e \frac{kT}{\epsilon_F}$$

$$\Delta E_e \approx kT(\Delta N_e) \approx N_e \frac{(kT)^2}{\varepsilon_F}$$

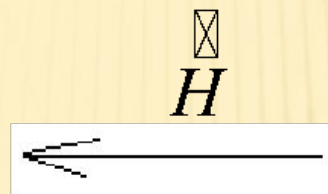
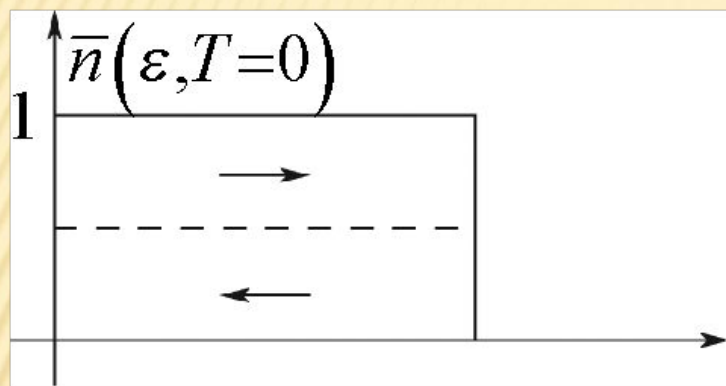
$$C_{V,e} = \frac{\partial \Delta E_e}{\partial T} \approx kN_e \frac{kT}{\varepsilon_F}$$

Этот результат повторяет точно полученное выражение с точностью до числового множителя.

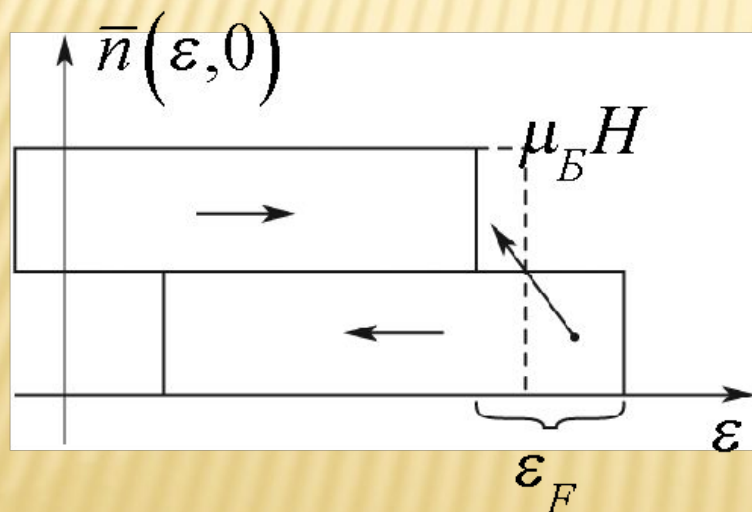
$g^{(1)}(\varepsilon_F) \approx kN_e \frac{kT}{\varepsilon_F}$ - это можно проверить, взяв интеграл

$$\frac{1}{N_e} \sum_{k,\sigma} \delta(\varepsilon_k - \varepsilon(k)); \quad \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$

Следующее, что мы хотим исследовать – это магнитная восприимчивость.



Разобьем условно на две части с разными спинами.



Добавка к энергии $-\left(\mu_B H\right) \uparrow + \left(S H\right) \mu_B$ из соображения энергетической выгоды освободившиеся состояния заставят часть электронной поменять проекцию спина, тогда восстановится граница \mathcal{E}_F , но изменится «баланс» спинов.

Число электронов со спином против поля возрастет, появится дополнительный магнитный момент по полю. Поляризация носит парамагнитный характер.

$$\frac{\mu_B H}{\mathcal{E}_F} \uparrow \left(10^{-9} \div 10^{-8}\right) [H] \quad [H] \uparrow 10^4 \text{ магниты с медными обмотками,}$$

$$\uparrow 10^5 \text{ сверхпроводящая обмотка}$$

→ доля таких электронов (по энергии) ничтожна по сравнению с \mathcal{E}_F ;

$$\uparrow N_e \uparrow N_e \frac{\mu_B N}{\mathcal{E}_F}$$

$$\chi_M \approx \mu_e N_e N \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F} \mu \quad \text{каждый «перепрыгнувший» электрон несет } \mu_B.$$

$$\chi_n = \frac{\partial \Delta M_e}{\partial H} \approx +N_e \frac{\mu_B}{\varepsilon_F} > 0 \quad - \quad \text{парамагнитная восприимчивость}$$

Теперь найдем точно:

$$N_e(\mu) \Big|_{H=0} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} g^{(1)}(\varepsilon) = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{q}} n(\varepsilon(\vec{k}))$$

1 до ε_F все состояния заняты с вероятностью 1
(при $T = 0$)

$$N_{e,+} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon + \mu_B H - \mu}{kT}} + 1} g^{(1)}(\varepsilon) = \frac{1}{2} N_e(\mu - \mu_B H) \text{ - это для}$$

электронов с положительной проекцией спина.

$$N_{e,-} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_B H - \mu}{kT}} + 1} g^{(1)}(\varepsilon) = \frac{1}{2} N_e(\mu + \mu_B H) \text{ - аналогично -}$$

для электронов с отрицательной проекцией спина.

Тогда суммарный магнитный момент определяется выражением:

$$M = \mu_B (N_{e,-} - N_{e,+}) = \frac{\mu_B}{2} \left\{ N_e(\mu + \mu_B H) - N_e(\mu - \mu_B H) \right\}.$$

При характерных значениях поля имеем:

$$\mu \ll \varepsilon_F, \quad \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F} \ll 10^{-4} \cdot 10^{-5}. \quad \text{Теперь}$$

$$N_B(\mu \pm \mu_e H) = N_B(\mu) (\pm \mu_e H) + \dots$$

$$M = \mu_B \frac{1}{2} \cdot 2 N'_B(\mu) \mu_e H = N'_B(\mu) \mu_e^2 H$$

$$\boxed{\chi_{II} = \frac{\partial M}{\partial H} = N'_e(\mu) \mu_B^2}; \quad N'_e(\mu) \ll \frac{N_e}{\varepsilon_F}$$

↑

$$\ll \frac{N_e}{\mu \varepsilon_F}$$

Точное и оценочное выражения совпадают.

