

Лекция 14.

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

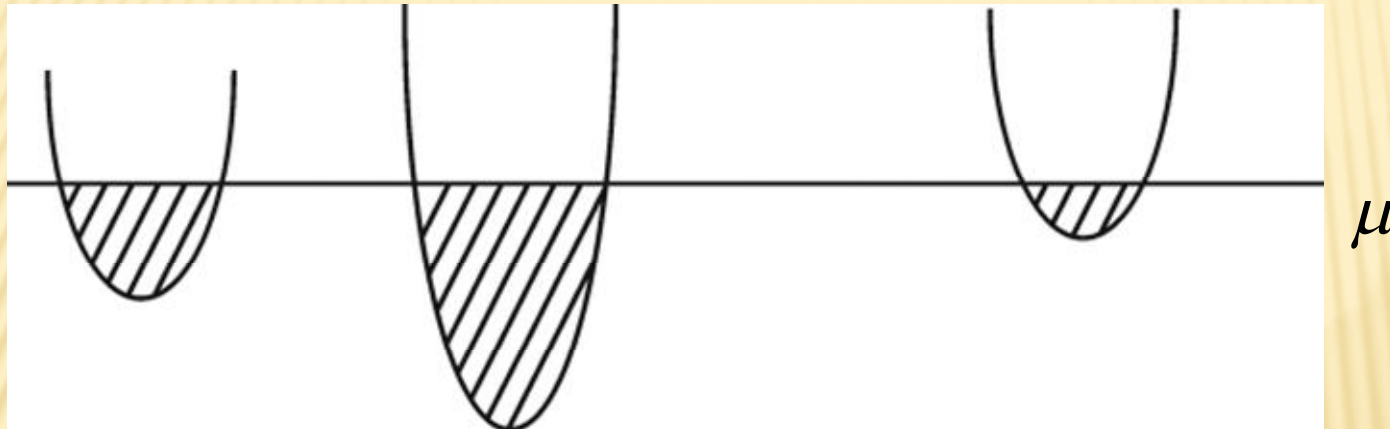
Термодинамика электронов металла.

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;

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

Сумма по n обозначает перечисление всех тех зон, где есть занятые состояния:



$$= -kT \int_0^{\infty} d\varepsilon N_e \underbrace{\left\{ \frac{1}{N_e} \sum_{\vec{q}} \sum_{\sigma} \sum_n \delta(\varepsilon - E_n(\vec{q})) \right\}}_{g(\varepsilon) = Vg^{(1)}(\varepsilon)} \varepsilon \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) =$$

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

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

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

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

(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 - $\ln 1 = 0$)

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

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

реальных металлов является условие

$$\mu \gg kT$$

↓

$$10\text{eV}$$

$$\downarrow 10^{-2}\text{eV}.$$

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

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

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

Заменим 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

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

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

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

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

$$I \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + (kT)^2 \underbrace{2F'(\mu) \int_0^{\infty} dz \frac{z}{e^z + 1}}_{\pi^2/12} + \dots$$

табличный интеграл, вычисленный с помощью коэффициентов Бернулли

Таким образом, выражение для интеграла приближенно равно

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

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

$$\Omega(T, V, \mu) \approx \underbrace{-N_e V \int_0^{\mu} d\varepsilon z^{(1)}(\varepsilon)}_{\Omega_0(0, V, \mu = \varepsilon_F)} - N_e V \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot g^{(1)}(\mu \sim \varepsilon_F) + \dots$$

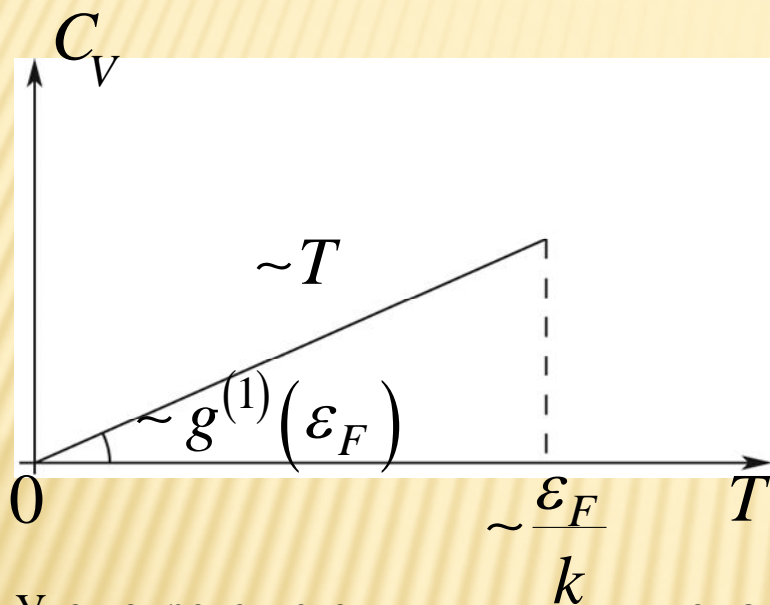
учет температурной зависимости μ , отличие его от ε_F , здесь несущественно.

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

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

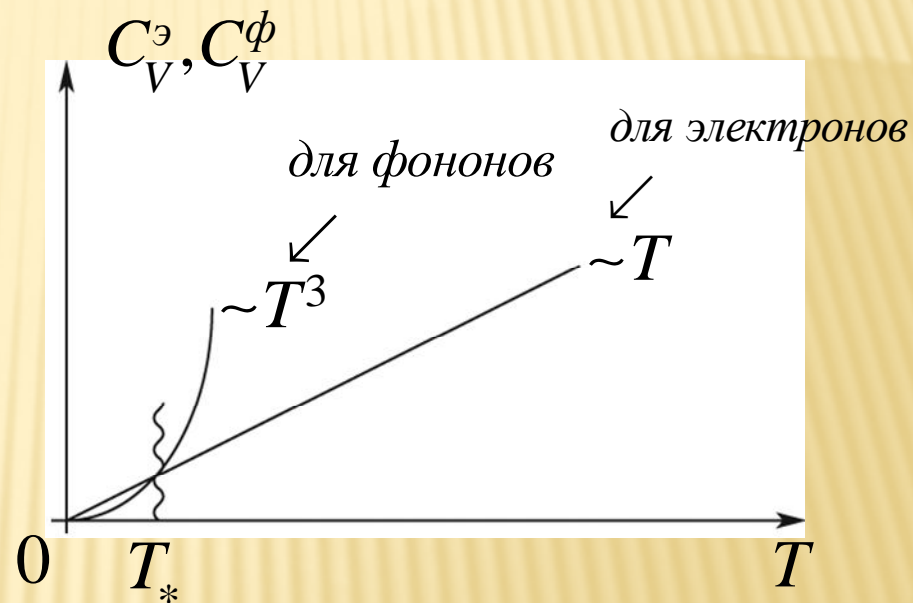
В соответствии с теоремой Нерста $S(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ электроны распределяются так, как должно.

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



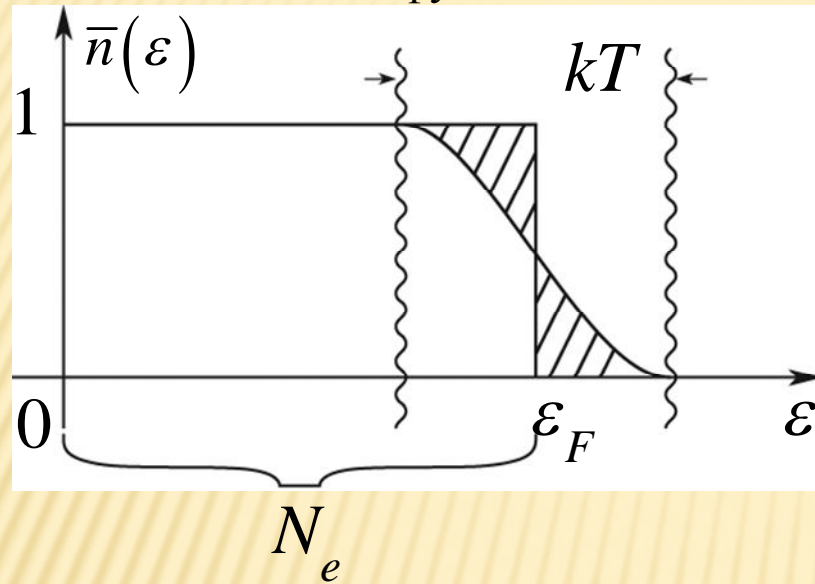
Угол определяется функцией плотности электрических состояний на поверхности Ферми

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

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

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

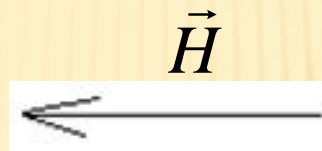
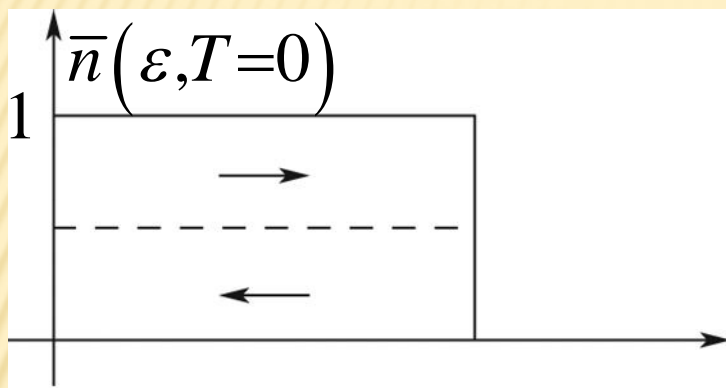
$$C_{V,e} = \frac{\partial \Delta E_e}{\partial T} \sim k N_e \frac{kT}{\varepsilon_F}$$

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

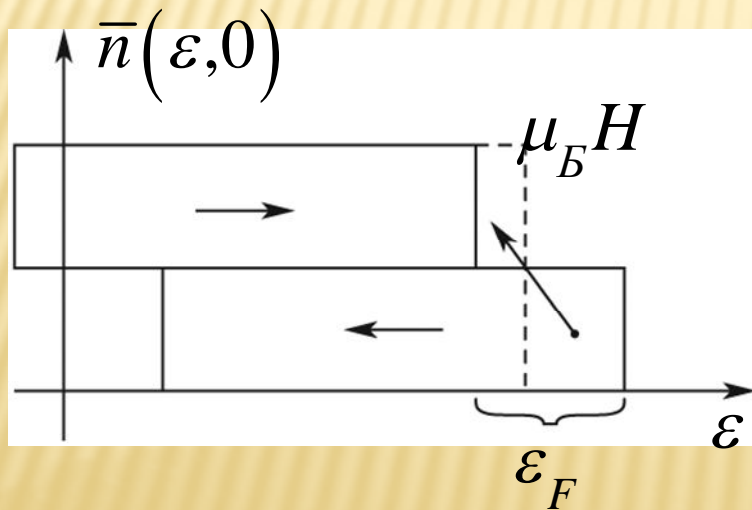
$$g^{(1)}(\varepsilon_F) \sim k N_e \frac{kT}{\varepsilon_F} \text{ - это можно проверить, взяв интеграл}$$

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

Следующее, что мы хотим исследовать – это магнитная восприимчивость.



Разобьем условно на две части с разными спинами.



Добавка к энергии $-\left(\vec{\mu}\vec{H}\right) \sim +\left(\vec{S}\vec{H}\right)\mu_B$ 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.

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

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

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

$$\Delta N_e \sim N_e \frac{\mu_B N}{\mathcal{E}_F}$$

$$\Delta M_e \sim \mu_B \Delta N_e \sim N_e \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F} \mu_B \quad \text{каждый «перепрыгнувший» электрон несет } \mu_B.$$

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

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:

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

При характерных значениях поля имеем:

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

$$N_e(\mu \pm \mu_B H) = N_e(\mu)(\pm \mu_B H) + \dots$$

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

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

↑

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

Точное и оценочное выражения совпадают.

