Фиг. 14.4. Примеры различных экстремальных орбит.

Для поля H, направленного по оси k_1, орбиты *1* и *2* представляют собой максимальные экстремальные орбиты, а *3* — минимальная экстремальная орбита. Когда поле направлено по оси k_2, имеется только одна экстремальная орбита *4*.

СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Орбитальные [2]) уровни энергии электрона в кубическом ящике со сторонами длиной L, параллельными осям x, y и z, в присутствии направленного по оси z постоянного однородного магнитного поля H определяются двумя квантовыми числами, ν и k_z:

$$\mathscr{E}_\nu(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c, \tag{14.2}$$

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}$$

[1]) См., например, учебники Ландау и Лифшица [8] или Пайерлса [9]. Книга Пайерлса содержит более удачное обсуждение довольно тонкого пространственного граничного условия. Для нахождения энергетических уровней задачу путем простого преобразования сводят к задаче об одномерном гармоническом осцилляторе.

[2]) Выражение (14.2) не включает в себя энергию взаимодействия между полем и спином электрона. Мы рассмотрим значение этого добавочного члена ниже, а пока будем пренебрегать им.

Здесь квантовое число ν принимает все целые неотрицательные значения, а k_z имеет те же значения, что и в отсутствие магнитного поля [см. (2.16)], т. е.

$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \tag{14.3}$$

при любом целом n_z. Каждый уровень сильно вырожден. Число уровней с энергией (14.2) при фиксированных ν и k_z равно (множитель 2 учитывает спиновое вырождение)

$$\frac{2e}{hc} HL^2. \tag{14.4}$$

Поскольку

$$\frac{hc}{2e} = 2{,}068 \cdot 10^{-7}\ \text{Гс}\cdot\text{см}^2, \tag{14.5}$$

в поле напряженностью 1 кГс (типичное поле при экспериментах по эффекту де Гааза — ван Альфена) и для образца размером 1 см вырождение имеет порядок 10^{10}. Вырождение отражает тот факт, что классический электрон с данными энергией и k_z движется по спирали вдоль прямой, которая параллельна оси z, но может иметь произвольные координаты x и y [1]).

Выражение (14.2) выглядит вполне правдоподобно. Поскольку сила Лоренца не имеет составляющей в направлении H, поле не оказывает влияния на энергию движения в этом направлении и она остается равной $\hbar^2 k_z^2/2m$. Однако энергия движения, перпендикулярного полю, которая в его отсутствие была бы равна $\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)/2m$, теперь проквантована в единицах $\hbar\omega_c$ — постоянной Планка, умноженной на частоту классического движения (см. стр. 29). Это явление называется *орбитальным квантованием*. О совокупности всех уровней с заданным ν (и произвольным k_z) принято говорить как о ν-*м уровне Ландау* [2]).

Используя приведенные выше результаты, можно построить теорию эффекта да Гааза — ван Альфена для свободных электронов. Не останавливаясь на этой теории [3]), перейдем к изложению несколько модифицированного варианта простых, но тонких рассуждений Онсагера, обобщающих на случай блоховских электронов результаты, полученные для свободных электронов. Эти рассуждения имеют непосредственное отношение к проблеме определения поверхности Ферми.

УРОВНИ БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Проведенное Онсагером обобщение результатов, полученных Ландау для свободных электронов, справедливо лишь для магнитных уровней с довольно большими квантовыми числами. Однако, как мы убедимся, эффект де Гааза —

[1]) Именно поэтому вырождение (14.4) пропорционально площади поперечного сечения образца.

[2]) Следует добавить, что эти результаты справедливы лишь в случае, если радиус классического кругового движения электрона с энергией $\mathscr{E}$ и проекцией импульса $\hbar k_z$ не сравним с поперечными размерами ящика (образца). Ограничение является самым сильным для электрона с энергией, равной $\mathscr{E}_F$ и $k_z = 0$:

$$L \gg r_c = \frac{v_F}{\omega_c} = \frac{\hbar k_F}{m\omega_c} = \left(\frac{\hbar c}{eH}\right) k_F.$$

При 10^3 Гс величина $\hbar c/eH \approx 10^{-10}$ см^2. Так как k_F обычно порядка 10^8 см$^{-1}$, результаты справедливы для образцов с размерами порядка сантиметра, но становятся неверными для образцов размером 0,1 мм.

[3]) Ее можно найти в книге Пайерлса [9].

Глава 6

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

§ 6.1. Свойства электронов проводимости в металле

Металлы отличаются от прочих тел большой величиной электропроводности. По современным представлениям, она связана с тем, что валентные электроны в металлах коллективизируются и могут свободно передвигаться от атома к атому в решётке металла. Следует оговорить, что по уточнённым сведениям коллективизация электронов осуществляется во всех твёрдых телах. Однако вследствие своеобразных квантовых условий внешнее поле не может изменить характера движения электронов в диэлектриках. В металлах внешнее поле вносит подобное изменение и вызывает появление электрического тока.

В первом приближении свойства электронов проводимости можно представить как свойства идеального газа из невзаимодействующих электронов. Этот газ свободных электронов удерживается внутри металла электрическими силами на его границе. Хотя электроны и свободны в своём движении внутри металла, они не могут выйти за его границы. Движение электронов, таким образом, ограничено в пространстве. Согласно общим принципам квантовой механики, всякое движение в ограниченном пространстве квантуется, т. е. частицы, совершающие такое движение, могут находиться не в произвольных, а лишь в определённых квантовых состояниях, характеризуемых дискретными квантовыми числами.

На свободные электроны в металле распространяется принцип Паули, согласно которому в одном квантовом состоянии, если в его характеристику не включены спиновые квантовые числа, может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Ясно, что характеристика состояний очень большого количества электронов с помощью квантовых чисел потребует введения очень больших чисел. Поэтому мы подойдём к данному вопросу несколько иначе. Предположим, что энергия и импульсы электронов могут изменяться непрерывно, но определим интервал изменения импульсов, отвечающий одному квантовому состоянию. Очевидно, что этот интервал, так же как и расстояние между уровнями энергии в атоме, должен определяться постоянной Планка $\hbar$. Чем больше объём тела, тем ближе должно оказаться поведение электронов в металле к поведению

электронов, свободных в безграничном пространстве, т. е. тем меньше должно быть расстояние между квантовыми состояниями. Приведённые рассуждения призваны несколько пояснить результат, который даётся без вывода. Интервал изменения импульсов, приходящийся на одно квантовое состояние, определяется формулой

$$dp_x dp_y dp_z = \frac{h^3}{V}, \tag{6.1}$$

где V — объём металла.

Обозначим через $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ абсолютное значение импульса электрона. Число квантовых состояний в области изменений импульса от p до $p + dp$ равно

$$dg = \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3}.$$

Число квантовых состояний g, лежащих в интервале от $p_1 = 0$ до $p_2 = p$, определяется интегралом:

$$g = \int_0^p \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 \, dp = \frac{4}{3}\pi V \frac{p^3}{h^3}. \tag{6.2}$$

Если отсчитывать энергию электронов в металле от нулевого квантового уровня, то можно целиком представить её как кинетическую: $E = p^2/(2m)$; отсюда $p = \sqrt{2mE}$. Выразив p через E, из формулы (6.2) получаем

$$g = \frac{4}{3}\pi V \frac{(2m)^{3/2} E^{3/2}}{h^3}, \tag{6.3}$$

откуда число квантовых состояний, приходящихся на единицу интервала энергий, равно

$$\frac{dg}{dE} = 2\pi (2m)^{3/2} E^{1/2} \frac{V}{h^3}. \tag{6.4}$$

Электроны с противоположно направленными спинами попарно заполняют все низшие энергетические состояния вплоть до некоторой энергии E_0. Величина этой энергии определяется из условия равенства полного числа квантовых состояний $2g$ от $E = 0$ до $E = E_0$ числу валентных электронов в металле. Из формулы (6.3) получаем

$$\frac{N}{V} = n = \frac{8}{3}\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E_0^{3/2}, \tag{6.5}$$

где n — число электронов в единице объёма.

Отсюда число электронов, приходящихся на единицу интервала энергии, при $E < E_0$ составляет

$$\frac{dn}{dE} = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}; \tag{6.6}$$

при $E > E_0$ $\dfrac{dn}{dE} = 0$.

Полученная зависимость dn/dE от E изображена на рис. 6.1 сплошной линией. Совершенно очевидно, что такое распределение по уровням энергии будет точно осуществляться только при абсолютном нуле температуры. При её повышении часть электронов перейдёт на более высокие уровни, но если температура не высока ($kT \ll E_0$), то изменение распределения электронов по энергетическим уровням произойдёт лишь вблизи E_0 в полосе энергии шириной порядка kT. На рисунке это изменение показано пунктиром. При очень высоких температурах ($kT > E_0$) распределение электронов по энергиям переходит в классическое распределение Максвелла–Больцмана.

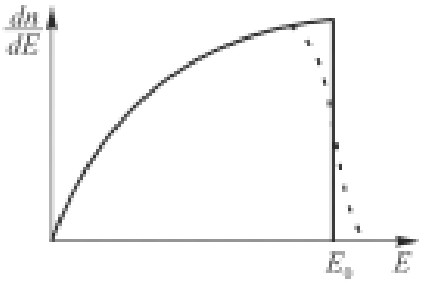


Рис. 6.1. Функция распределения электронов в металле по энергиям

Состояние газа, отвечающее изображённому на рис. 6.1 распределению, называется вырожденным. Энергия E_0 носит название граничной энергии Ферми или энергии вырождения. Условие осуществления вырожденного состояния имеет вид

$$kT \ll E_0. \tag{6.7}$$

Из (6.5) имеем

$$E_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}. \tag{6.8}$$

Оценим величину E_0 для одного из металлов, например меди. Медь одновалентна; следовательно, число свободных электронов в единице её объёма равно числу атомов $n \cong 8 \cdot 10^{22}$. Тогда

$$E_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{(6{,}02 \cdot 10^{-27})^2 (8 \cdot 10^{22})^{2/3}}{8 \cdot 0{,}91 \cdot 10^{-27}} \cong 1{,}1 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}.$$

При комнатной температуре энергия теплового движения, $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, много меньше E_0, и лишь при температуре около $8 \cdot 10^4$ К она сравняется с граничной энергией Ферми.

Таким образом, во всей области существования твёрдых тел электронный газ в металлах находится в вырожденном состоянии, а распределение электронов по энергиям мало отличается от распределения при 0 К, изображённого на рис. 6.1.

Экспериментальное изучение свойств металлов, в частности их теплоёмкости при низких температурах и формы линий мягких рентгеновских спектров, показывает, что модель свободных электронов в первом приближении правильно отражает свойства электронов проводимости. Ближе всего это касается щелочных металлов.

Своеобразие функции распределения электронов проводимости должно привести к существенному отличию их магнитных свойств от свойств классического газа магнитных стрелок. Рассмотрим магнитные свойства вырожденного газа свободных электронов.

§ 6.2. Парамагнетизм свободных электронов

При отсутствии магнитного поля суммарный магнитный момент вырожденного электронного газа равен нулю, так как в каждом квантовом состоянии находится два электрона с противоположно направленными спинами.

Изменения, происходящие при включении магнитного поля, проще всего проиллюстрировать графически. На рис. 6.2, *а* приведена функция распределения в поле, равном нулю, причём отдельно показано

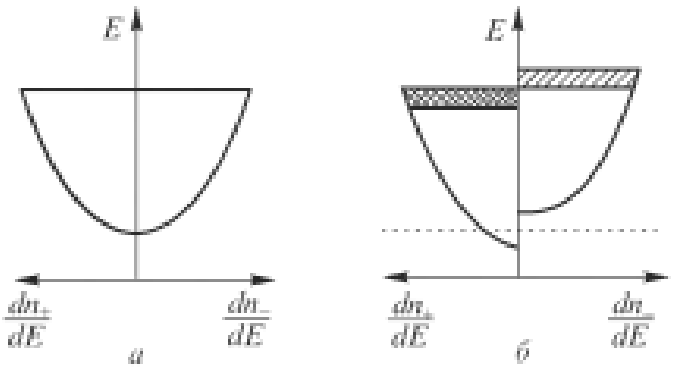


Рис. 6.2. Функция распределения свободных электронов: *а*) в отсутствие магнитного поля; *б*) в присутствии магнитного поля

распределение для электронов с условно положительным и отрицательным направлениями спинов.

При включении поля энергия электронов со спином, параллельным полю, уменьшится на $\mu_B H$, а с противоположным направлением спина увеличится на $\mu_B H$; в результате кривые распределения сдвинутся (рис. 6.2, *б*). Если бы не произошло перераспределения электронов, то граничные энергии оказались бы в положениях, показанных на рисунке пунктиром. Однако такое распределение энергетически невыгодно, и часть электронов, имеющих спин, направленный против поля, и занимающих состояния внутри заштрихованной области, перейдёт в состояние со спином, параллельным полю, и займёт область, заштрихованную накрест. Обозначим приходящееся на единицу объёма число изменивших направление спина электронов через Δn. Это число определяется площадью одной из заштрихованных на рис. 6.2, *б* областей. При всех практически достижимых полях $\mu_B H \ll E_0$; поэтому можно записать

$$\Delta n = \left(\frac{dn_+}{dE}\right)_{E=E_0} \mu_B H.$$

Разность количества электронов с параллельным и антипараллельным полю спинами равна $2\Delta n$. Магнитный момент единицы объёма составляет

$$I = 2\Delta n \mu_B = 2\left(\frac{dn_+}{dE}\right)_{E=E_0} \mu_B^2 H = \left(\frac{dn}{dE}\right)_{E=E_0} \mu_B^2 H. \qquad (6.9)$$

Согласно (6.9) и (6.6) восприимчивость

$$\varkappa_{\text{пар}} = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E_0^{1/2} \mu_{\text{B}}^2. \tag{6.10}$$

Воспользовавшись (6.5), получаем

$$\varkappa_{\text{пар}} = \frac{3}{2} \frac{n\mu_{\text{B}}^2}{E_0}. \tag{6.11}$$

Формула (6.11) отличается от формулы (4.9) для восприимчивости идеальных парамагнетиков тем, что в её знаменателе вместо тепловой энергии kT стоит граничная энергия Ферми E_0. Поскольку $E_0 \gg kT$, восприимчивость металлов должна быть меньше восприимчивости идеальных парамагнетиков.

Второй важной особенностью металлов является отсутствие зависимости их восприимчивости от температуры. Дело в том, что функция распределения у вырожденного газа от неё почти не зависит. Следует отметить, что при более точном вычислении, с учётом изменения функции распределения с температурой, в формуле (6.11) возникает небольшой поправочный член, зависящий от T.

Магнитные свойства свободных электронов не исчерпываются спиновым парамагнетизмом. Оказывается, они обладают и диамагнитными свойствами.

§ 6.3. Диамагнетизм свободных электронов

На первый взгляд, всякая система свободных электрических зарядов должна обладать диамагнетизмом, поскольку в магнитном поле благодаря эффекту электромагнитной индукции в ней возникнут замкнутые токи, создающие магнитный момент, направленный против поля. Однако более внимательный анализ показывает, что эти токи будут затухать и в равновесном состоянии магнитный момент любой системы зарядов, двигающихся по классическим законам, равен нулю. Этот результат был получен Ван Лёвеном и затем обобщён на случай произвольных сил взаимодействия Терлецким [160].

В 1930 г. Л. Д. Ландау показал, что диамагнитный момент возникает даже в случае электронного газа, подчиняющегося классической статистике. Дело в том, что при движении электронов в магнитном поле имеет место своеобразный эффект квантования, при котором квантуется движение электрона, перпендикулярное полю. Остановимся на этом вопросе подробнее. Определение восприимчивости для вырожденного электронного газа математически сложно, поэтому рассмотрим сначала восприимчивость электронного газа с распределением Больцмана, а затем попытаемся учесть влияние вырождения.

В рассматриваемом случае статистическая сумма имеет вид $O(T,H) = \sum_l g_l e^{-E_l/(kT)}$ и магнитный момент вычисляется по

формуле (2.25): $M = NkT\dfrac{d}{dH}O(T,H)$. Электроны в магнитном поле движутся по кругу с частотой $\nu_H = eH/(4\pi mc)$. Круговое движение можно рассматривать как сумму двух линейных гармонических колебаний по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Принципы квантования гармонического колебательного движения известны. Энергия осциллятора равна $(l+1/2)h\nu_H$, где l — целое число. Каждому квантовому числу l соответствует два колебания вдоль взаимно перпендикулярных направлений. Следовательно, энергия

$$E_l = 2\left(l+\frac{1}{2}\right)h\nu_H = 2\frac{eh}{4\pi mc}H\left(l+\frac{1}{2}\right) = 2\mu_{\mathrm{B}}H\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (6.12)$$

Таким образом, энергия движения электрона перпендикулярно полю квантуется. Энергия его движения вдоль поля изменяется непрерывно и, если поле параллельно оси Z, равна $p_z^2/(2m)$. Полная энергия электрона составляет

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_{\mathrm{B}}H\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (6.13)$$

Теперь для вычисления статистической суммы нужно определить число квантовых состояний, отвечающих данному квантовому числу l и интервалу dp_z изменения p_z. Поступим следующим образом. Выделим в пространстве импульсов объём в виде кольца с внутренним радиусом p (рис. 6.3). Плоскость этого кольца параллельна плоскости p_x, p_y, так что $p^2 = p_x^2 + p_y^2$, его толщина — dp, высота — dp_z. Объём кольца равен $2\pi p dp dp_z$, а число квантовых состояний, отвечающих этому объёму в пространстве импульсов, согласно формуле (6.1) составляет

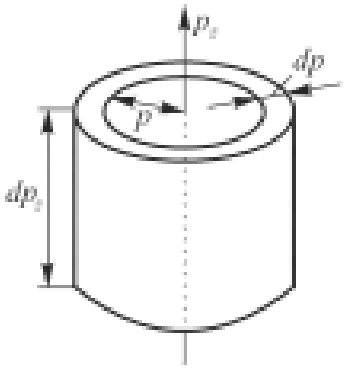


Рис. 6.3. Форма элемента объёма в пространстве импульсов

$$g = 2V\frac{2\pi p\,dp\,dp_z}{h^3}.$$

Выберем толщину кольца dp так, чтобы она отвечала изменению l на единицу. Нужная величина получается из следующих простых преобразований:

$$\frac{p^2}{2m} = E - \frac{p_z^2}{2m} = 2\mu_{\mathrm{B}}H\left(l+\frac{1}{2}\right);$$

если $\Delta l = 1$, то $pdp = 2\mu_{\mathrm{B}}H$, откуда число квантовых состояний

$$g_l = 2V\frac{eH}{ch^2}\,dp_z. \qquad (6.14)$$

Учитывая непрерывность изменения p_z, при составлении статистической суммы суммирование по p_z следует заменить интегрированием. В результате имеем

$$O(T,H)=\sum_{l=0}^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}dp_z\,\frac{2eV}{h^2c}\,e^{-[\mu_{\mathrm{B}}H(2l+1)/(kT)+p_z^2/(2mkT)]}=$$

$$=\frac{eVH}{h^2c}\,\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{2\,\mathrm{sh}\,(\mu_{\mathrm{B}}H/(kT))}. \qquad (6.15)$$

Отсюда магнитный момент единицы объёма

$$I=NkT\frac{d}{dH}\,\ln O(T,H)=-N\mu_{\mathrm{B}}\left[\mathrm{cth}\,\frac{\mu_{\mathrm{B}}H}{kT}-\frac{kT}{\mu_{\mathrm{B}}H}\right]. \qquad (6.16)$$

Нетрудно убедиться, что этот результат, т. е. отличная от нуля магнитная восприимчивость, получается лишь при квантовании движения электронов в магнитном поле. Действительно, если в пределе перейти к классическому случаю, т. е. $h\to 0$, то величина μ_{B} в формуле (6.16) будет стремиться к нулю; тогда в соответствии с теоремой Ван Лёвен–Терлецкого формула (6.16) даст $I\equiv 0$.

В обычных условиях $\dfrac{\mu_{\mathrm{B}}H}{kT}\ll 1$. Поэтому можно разложить входящую в (6.16) величину $\mathrm{cth}\,\dfrac{\mu_{\mathrm{B}}H}{kT}$ в ряд и ограничиться первыми членами разложения. В результате получаем

$$\varkappa_{\text{диам}}=-\frac{1}{3}\,\frac{N\mu_{\mathrm{B}}^2}{kT}. \qquad (6.17)$$

Таким образом, газ свободных электронов обладает как парамагнитной, так и диамагнитной восприимчивостью. Однако полученная нами формула (6.17) относится к невырожденному газу свободных электронов, имеющему классическое распределение Максвелла–Больцмана. Попытаемся использовать её для определения диамагнитных свойств вырожденного газа. Хотя в классической формуле для статистической суммы и учитывается квантование энергии, в ней не принимается во внимание запрет Паули. Это естественно, поскольку при достаточно высокой температуре в любом интервале энергии имеется большое число свободных, не занятых электронами квантовых состояний.

При низкой температуре все квантовые состояния практически вплоть до граничной энергии E_0 заняты; поэтому и магнитное поле не может изменить функции распределения электронов. Только в узкой (порядка kT) полосе энергий вблизи E_0 электроны занимают лишь часть квантовых состояний. К этим электронам можно применить формулу (6.17). Их число в единице объёма, n', составляет лишь малую долю от общего числа электронов n и по порядку величины может быть оценено как

$$n'=n\frac{3kT/2}{E_0},$$

Если мы хотим использовать формулу (6.17) для вычисления свойств вырожденного электронного газа, то мы должны считать, что входящее в неё число N равно числу электронов n', находящихся в полосе энергий шириной порядка энергии теплового движения. Подставив полученное выражение для n' в (6.17), находим

$$\varkappa_{\text{диам}} = -\frac{1}{2}\,\frac{n\mu_{\text{B}}^2}{E_0}. \tag{6.18}$$

Разумеется, наш грубый вывод не может гарантировать правильность численных коэффициентов в (6.18). Однако и более точный вывод, сделанный впервые Ландау, приводит к этой формуле.

Таким образом, вырожденный газ свободных электронов, кроме не зависящей от температуры парамагнитной восприимчивости, определяемой формулой (6.11) и связанной с ориентацией спинов в магнитном поле, обладает, в соответствии с (6.18), также и не зависящей от температуры диамагнитной восприимчивостью, которая появляется из-за квантования движения электронов в магнитном поле.

Сравнение формул (6.11) и (6.18) показывает, что диамагнитная восприимчивость составляет ровно одну треть от парамагнитной.

В следующем параграфе мы рассмотрим, в каких пределах свойства модели свободных электронов отвечают свойствам реальных металлов.

§ 6.4. Экспериментальные данные о магнитной восприимчивости металлов. Сравнение с теорией

Металлы широко распространены в природе. Более восьмидесяти процентов элементов периодической системы обладают металлическими свойствами. Однако бóльшая часть металлов относится к так называемым переходным элементам (см. гл. 4), и их магнитные свойства в основном связаны с магнитным моментом незаполненной внутренней d- или f-оболочки.

Металлы, имеющие полностью заполненные внутренние оболочки, носят название простых непереходных металлов. К ним относятся все металлы I и II групп периодической системы элементов, Al, Ga, In и Ti из III группы, Sn (белое) и Pb из IV группы, As, Sb и Bi из V группы и Te и Po из VI группы — всего 29 элементов. У этих металлов магнитные свойства определяются восприимчивостью, связанной с электронами проводимости, и диамагнитной восприимчивостью ионов.

На рис. 6.4 показана температурная зависимость восприимчивости некоторых металлов. Как видно из рисунка, для большинства из них характерны малое значение восприимчивости и слабая зависимость её от температуры. Слабая зависимость восприимчивости от температуры получается и для модели свободных электронов. Таким образом,