ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МЕТАЛЛОВ. ПАРАМАГНЕТИЗМ ПАУЛИ

До сих пор мы совсем не касались вопроса о вкладе электронов проводимости в магнитный момент металла. Электроны проводимости в отличие от электронов частично заполненных оболочек ионов не являются пространственно-локализованными; вместе с тем из-за жестких ограничений, налагаемых принципом Паули, нельзя также считать, что они, как и электроны, локализованные на различных ионах, взаимодействуют с полем независимо друг от друга.

Однако задача об определении магнитных свойств электронов проводимости может быть решена в рамках приближения независимых электронов. Решение оказывается довольно громоздким из-за сложного характера влияния магнитного поля на орбитальное движение электронов. Если не учитывать это влияние (т. е. считать, что электрон обладает спиновым магнитным моментом, но не имеет заряда), то можно действовать следующим образом.

Каждый электрон вносит в намагниченность вклад, равный $-\mu_B/V$ (считая $g_0 = 2$), если его спин параллелен полю H, и равный μ_B/V, если его спин антипараллелен полю. Следовательно, если $n_\pm$ — отнесенное к единице объема число электронов со спином, параллельным (+) или антипараллельным (—) полю H, то намагниченность будет равна

$$M = \mu_B (n_+ - n_-). \tag{31.55}$$

Если электроны взаимодействуют с полем только благодаря имеющемуся у них магнитному моменту, то единственным результатом действия магнитного поля будет изменение энергии каждого электронного уровня на величину $\pm \mu_B H$ в зависимости от того, параллелен (+) или антипараллелен (—) спин полю. Мы можем описать это, вводя плотность уровней, отвечающих данному значению спина. Пусть $g_\pm(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$ — отнесенное к единице объема число электронов [1]) с определенным значением спина и с энергией в интервале от $\mathscr{E}$ до $\mathscr{E} + d\mathscr{E}$. В отсутствие поля мы имели бы

$$g_\pm(\mathscr{E}) = \frac{1}{2} g(\mathscr{E}) \quad (H = 0), \tag{31.56}$$

[1]) Чтобы не путать плотность уровней с g-фактором, мы всегда будем указывать аргумент $\mathscr{E}$, от которого зависит плотность уровней. Индекс B служит для того, чтобы отличать магнетон Бора μ_B от химического потенциала μ.

где $g(\mathscr{E})$ — обычная плотность уровней. Поскольку энергия каждого электронного уровня, отвечающего спину, параллельному полю, сдвигается на $\mu_B H$ вверх относительно ее значения при нулевом поле, число уровней с энергией $\mathscr{E}$ при ненулевом поле H совпадает с числом уровней, имеющих энергию $\mathscr{E} + \mu_B H$ при $H = 0$:

$$g_+(\mathscr{E}) = \frac{1}{2} g(\mathscr{E} + \mu_B H). \tag{31.57}$$

Аналогично

$$g_-(\mathscr{E}) = \frac{1}{2} g(\mathscr{E} - \mu_B H). \tag{31.58}$$

Число электронов в единице объема, имеющих данное значение спина, определяется как

$$n_\pm = \int d\mathscr{E}\, g_\pm(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E}), \tag{31.59}$$

где f — функция распределения Ферми:

$$f(\mathscr{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathscr{E}-\mu)}+1}. \tag{31.60}$$

Чтобы найти химический потенциал μ, вспомним, что полная концентрация электронов есть

$$n = n_+ + n_-. \tag{31.61}$$

Исключая μ с помощью этого соотношения, мы можем использовать выражения (31.59) и (31.55) для нахождения намагниченности как функции концентрации электронов n. В невырожденном случае ($f \approx e^{-\beta(\mathscr{E}-\mu)}$) это приводит к рассмотренной нами ранее теории парамагнетизма, и намагниченность будет описываться выражением, совпадающим с (31.44) при $J = 1/2$. (См. задачу 8.)

Однако в металлах мы имеем дело со случаем сильного вырождения. Плотность уровней $g(\mathscr{E})$ существенным образом меняется только в масштабе $\mathscr{E}_F$, а поскольку $\mu_B H$ имеет порядок $10^{-4}\mathscr{E}_F$ даже в поле 10^4 Гс, мы можем, не допуская при этом практически никакой ошибки, использовать разложение плотности уровней

$$g_\pm(\mathscr{E}) = \frac{1}{2} g(\mathscr{E} \pm \mu_B H) = \frac{1}{2} g(\mathscr{E}) \pm \frac{1}{2} \mu_B H g'(\mathscr{E}). \tag{31.62}$$

Подставляя (31.62) в (31.59), получаем

$$n_\pm = \frac{1}{2} \int g(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} \pm \frac{1}{2} \mu_B H \int d\mathscr{E} g'(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E}); \tag{31.63}$$

при этом из (31.61) следует

$$n = \int g(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}. \tag{31.64}$$

Но это выражение в точности совпадает с формулой для концентрации электронов в отсутствие поля, поэтому можно считать, что химический потенциал μ имеет такое же значение [см. (2.77)], как и в нулевом поле:

$$\mu = \mathscr{E}_F \left[1 + O\left(\frac{k_B T}{\mathscr{E}_F}\right)^2\right]. \tag{31.65}$$

Из (31.55) и (31.63) получаем выражение для намагниченности:

$$M = \mu_B^2 H \int g'(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}, \tag{31.66}$$

или, интегрируя по частям,

$$M = \mu_B^2 H \int g(\mathscr{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E}. \tag{31.67}$$

Таблица 31.5

Сравнение вычисленной восприимчивости газа свободных электронов с измеренной восприимчивостью Паули

Металл	r_s/a_0	$10^6 \cdot \chi_P$ [расчет по формуле (31.71)]	$10^6 \cdot \chi_P$ (эксперимент)	Литература
Li	3,25	0,80	2,0	[6]
Na	3,93	0,66	1,1	[7]
K	4,86	0,53	0,85	[9]
Rb	5,20	0,50	0,8	[9]
Cs	5,62	0,46	0,8	[9]

При нулевой температуре $-\partial f/\partial \mathscr{E} = \delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)$ и

$$M = \mu_B^2 H g(\mathscr{E}_F). \tag{31.68}$$

Поскольку (см. гл. 2) температурные поправки к $-\partial f/\partial \mathscr{E}$ имеют порядок $(k_B T/\mathscr{E}_F)^2$, формула (31.68) остается справедливой вплоть до очень высоких температур ($T \approx 10^4$ К).

Из (31.68) получаем восприимчивость

$$\boxed{\chi = \mu_B^2 g(\mathscr{E}_F).} \tag{31.69}$$

Она называется *парамагнитной восприимчивостью Паули*. В противоположность восприимчивости парамагнитных ионов, определяемой законом Кюри, восприимчивость Паули электронов проводимости практически не зависит от температуры. В случае свободных электронов плотность уровней имеет вид $g(\mathscr{E}_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$, и восприимчивость Паули χ_P описывается простой формулой

$$\chi_P = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^2 (a_0 k_F), \tag{31.70}$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$. Можно также представить χ_P в другой форме:

$$\chi_P = \left(\frac{2{,}59}{r_s/a_0}\right) \cdot 10^{-6}. \tag{31.71}$$

Эти выражения показывают, что χ_P имеет очень малую величину, характерную для диамагнитной восприимчивости, в отличие от гораздо большей парамагнитной восприимчивости магнитных ионов. Такое соотношение восприимчивостей обусловлено тем, что принцип Паули гораздо более эффективно, чем тепловое разупорядочение, подавляет стремление спинов выстроиться параллельно полю. Сравнение парамагнетизма электронов проводимости с парамагнетизмом магнитных ионов можно провести и другим способом, представляя восприимчивость Паули в форме закона Кюри (31.47), в котором температуру T нужно заменить фиксированной температурой порядка T_F. Поэтому даже при комнатной температуре восприимчивость Паули оказывается в сотни раз меньшей классического значения [1]).

В табл. 31.5 приведены как измеренные, так и рассчитанные теоретически [по формуле (31.71)] значения восприимчивости Паули для щелочных металлов.

[1]) До создания теории Паули отсутствие у металлов большой парамагнитной восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри, считалось одним из основных парадоксов электронной теории металлов. Как и в случае теплоемкости, этот парадокс был разрешен, когда было обнаружено, что электроны в металле подчиняются не классической статистике, а статистике Ферми — Дирака.