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

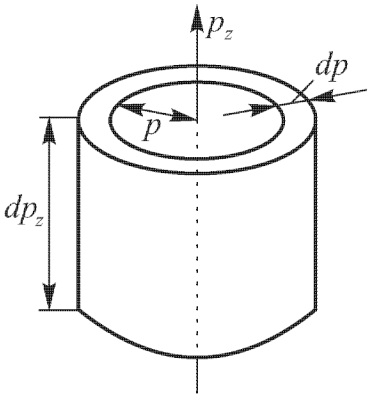


Рис. 6.3. Форма элемента объёма в пространстве импульсов

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

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,