

Лекция -11 - ФМЯ -2005 г.

Парамагнетизм металлов

(Парамагнетизм электронов проводимости)

Литература:

1.Вонсовский С.В. *Магнетизм*,1971г., стр.170-174

2.Вонсовский С.В. *Современное учение о магнетизме*,1953г., стр.167-172

3.Кринчик Г.С. *ФМЯ*, 1985 г., стр.36-37

4.Ч.Киттель.1976г., стр.534-538

Характерным отличием металлов от остальных твердых тел является наличие в них электронов проводимости, поведение и свойства которых и определяет основные характеристики металлов. Большое число металлов являются парамагнетиками.

Металлы из группы железа: (Mn, Cr)

Mn –марганец, Cr- хром являются антиферромагнетиками

Большинство лёгких редкоземельных металлов (от Ge до Eu):

Ge-гермений , Pr-презеодим , Nd-неодим , Pm-прометий , Sm-самарий , Eu-европий являются слабомагнитными (антиферромагнетиками)

Тяжелые же металлы (редкоземельные):

Gd-гадолиний – ферромагнитный при комнатной температуре,

Tb-тербий

Di-диспрозий

Ho-гольмий

Er-эрбий

Tm-тулий

Lu-лютеций

} парамагнитные при комнатной температуре, ферромагнитные и антиферромагнитные при низких температурах

Yb-иттербий - диамагнитный при комнатной температуре

Значения восприимчивости парамагнитных металлов приведены в таблице. Как показывает опыт, у большого числа парамагнитных металлов восприимчивость (например, у щелочных металлов) практически не зависит от температуры. Это обстоятельство позволило Я.Г.Дорфману в 1923г. (еще до создания квантовой теории и уравнения Шредингера) сделать предположение о том, что причиной парамагнетизма таких металлов является «электронный газ» (газ электронов проводимости). Эта гипотеза позже нашла подтверждение в квантовомеханической теории парамагнетизма (Паули 1927г.). Если бы электроны проводимости в металлах подчинялись законам классической механики, то, привлекая для объяснения парамагнетизма свободных электронов теорию

Ланжевена, базирующуюся на классической статистике Максвелла-Больцмана, получили бы резкую зависимость восприимчивости металлов от температуры, чего нет в действительности. Таким образом, проблема температурно не зависящего парамагнетизма является убедительным доказательством неприменимости законов классической физики к электронам в металле.

Для объяснения явления парамагнетизма «электронного газа» в металлах следует обратиться к квантовой статистике Ферми-Дирака, в основу которой положены принцип неразличимости тождественных частиц и принцип запрета Паули. В применении к газу «свободных» электронов принцип Паули можно сформулировать следующим образом: в «фазовой» ячейке (на которые разбито пространство координат-импульсов электронного газа; объём ячейки $\approx h^3 / V$, где V -геометрический объём металла), характеризующейся определённым значением энергии (уровнем энергии E_i), может одновременно находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$; или в каждом квантовом состоянии (характеризуемом набором квантовых чисел) может находиться не более одного электрона; а значит средняя «заселённость» состояний (характеризуемых определённым значением энергии E ; соответствующих данному уровню E_i) для

электронного газа не может быть больше единицы: $\bar{n} = \left(\frac{\bar{n}_i}{q_i} \right) \leq 1$

(*Т.е. с каждой ячейкой dV_i (с каждым E_i) связано два состояния: $q_i = 2$. Число электронов в каждой ячейке может быть $n_i = 0, 1, 2$ (n_i)_{max} = 2 электрона, но не более*

двух электронов. В среднем для электронного газа $\bar{n} = \left(\frac{\bar{n}_i}{q_i} \right) \leq 1$)

$q_i = 2$ q_i - число состояний с энергией E_i ; $n_i \leq 2$ - максимальное число электронов в ячейке с E_i .

Функция распределения, Ферми-Дирака, частиц по состояниям (микросостояниям) записывается в виде:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{(E_i - \mu)}{kT}} + 1} \quad (11.1)$$

Для свободных электронов энергия E_i - это их кинетическая энергия (при отсутствии внешних полей).

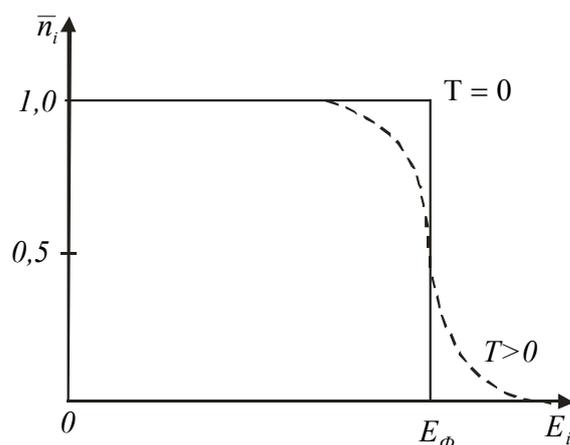


Рис.11.1 Распределение Ферми-Дирака (распределение электронов по состояниям)

Анализ распределения Ферми:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{[E_i - \mu]_{+1}}{kT}}}$$

При $E_i < \mu = E_F$ и $T \rightarrow 0k$, $\bar{n}_i = 1$

При $E_i = \mu = E_F$ и $T \rightarrow 0k$, $\bar{n}_i = \frac{1}{2}$

При $E_i > \mu$ и $T \rightarrow 0k$, $\bar{n}_i = 0$

$$\mu = E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

При $T=0$ К, по статистике Ферми-Дирака электроны заполняют все ячейки ($\bar{n} = 1$) с энергиями от $E_i = 0$ до $E_i = E_F = \mu$ - максимальной кинетической энергии (при $T = 0$), которая называется энергией Ферми. Электронов с $E_i > \mu$ нет. То есть состояния с энергией $E_i > \mu$ свободны. При повышении температуры, характер распределения меняется (имеются и электроны с $E_i > \mu = E_F$). Однако для большинства металлов в твердом состоянии, распределение электронов очень мало отличается от распределения при $T = 0$. Распределение Ферми-Дирака (11.1) можно записать и в другом виде, выражающем закон распределения электронов (свободных электронов в металле) по энергиям. Число электронов dn в единице объёма, обладающих энергией в пределах от E до $E+dE$, равно: (в интервале dE около энергии E)

$$dn_E = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} * \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{kT}} + 1} * E^{\frac{1}{2}} dE \quad (11.2)$$

При $T = 0$; число электронов n_i равно числу состояний (q_i) в фазовой ячейке с энергией E_i : $n_i = q_i$. Поэтому, говоря о «распределении электронов» мы тем самым говорим о «распределении состояний».

В случае $T \Rightarrow 0$ (чем можно пользоваться для температур $T < T_{пл}$, где $T_{пл}$ - температура плавления металла), формула (11.2) упрощается к виду: (т. к. $E_{кин} < \mu$)

$$dn_E = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = g(E) dE \quad (11.3)$$

где $g(E) = \frac{dn_E}{dE} \Rightarrow$ является функцией распределения электронов (состояний электронов) по энергиям.

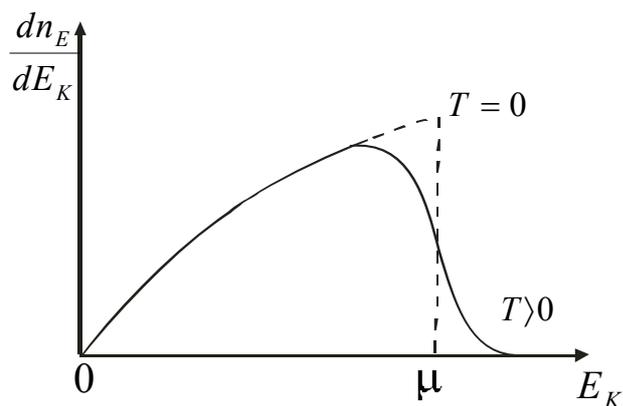


Рис.11.2 Распределение Ферми-Дирака - «распределение по кинетическим энергиям».

Распределение электронов проводимости в металле по энергиям (кинетическим энергиям) очень похоже на распределение молекул газа по кинетическим энергиям в статистике Максвелла-Больцмана.

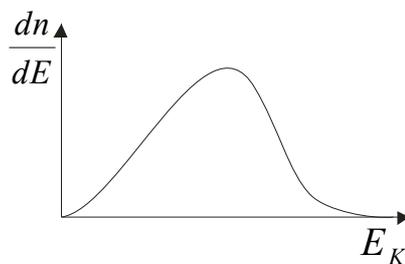


Рис.11.3 Распределения Максвелла частиц по кинетическим энергиям.

$$dn_{(E)} = 2\sqrt{\pi} \cdot n(kT)^{-\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) dE_k = B \cdot E^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) dE_k$$

В отсутствие внешнего магнитного поля (когда $\vec{H} = 0$) суммарный магнитный момент газа электронов $\vec{M} = 0$, так как число электронов с антипараллельными спинами ($\uparrow\downarrow$) одинаковы, в результате чего имеет место их полная компенсация. Иначе говоря, если выбрать в пространстве некоторое направление, например направление оси OZ (вдоль которой будет ориентировано поле \vec{H}), то при $H=0$ число электронов (число состояний электронов, т. к. $n_i = q_i$ для $T=0$; $\bar{n} = \frac{n_i}{q_i} = 1,0$; число состояний равно числу электронов) с проекцией $(P_s)_z$ спинов \vec{P}_s (вернее, их магнитных моментов \vec{m}_s) вдоль оси OZ будет равно числу электронов с противоположной проекцией магнитных моментов \vec{m}_s (число электронов с противоположными спинами одинаковы при $H=0$). Последнее означает, что до включения магнитного поля, плотности распределения электронов со спинами, параллельными $g_+(E)$ и антипараллельными $g_-(E)$ оси OZ, имеют вид одинаковых парабол (см. рис.); и причем, в соответствие с формулой (11.3):

$$g_+(E) = g_-(E) = \frac{1}{2} g(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (11.4)$$

$$U_M = -\vec{m}_s \vec{B} = -m_s B_1 = -\mu_B B$$

Рисунок показывает функции распределения (состояний) электронов проводимости в парамагнитном металле: а) до включения поля; б, в) при $H \neq 0$.

После включения поля энергия электронов со спинами, параллельными \vec{H} , изменится (уменьшится) на величину $U_M = -\mu_B \mu_0 H = -\mu_B B$ (соответствующая энергетическая зона (см. рис.) сместится вниз по оси E на величину $\mu_B B$ (кривая $g_+(E)$ сместится вниз), а энергия электронов со спинами, антипараллельными полю \vec{H} , повысится на величину $U_M = \mu_B \mu_0 H$ (в результате чего (см. рис.) «правая» энергетическая зона сместится вверх

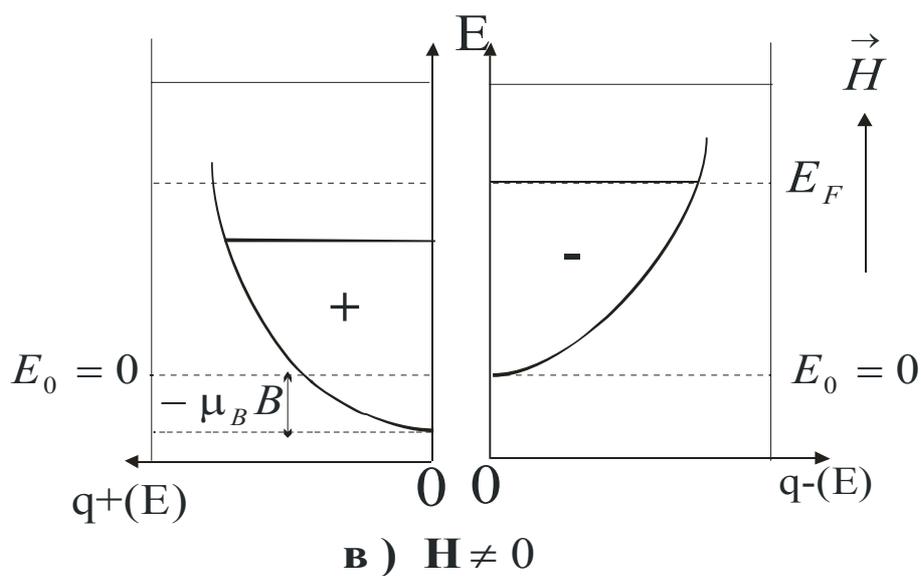
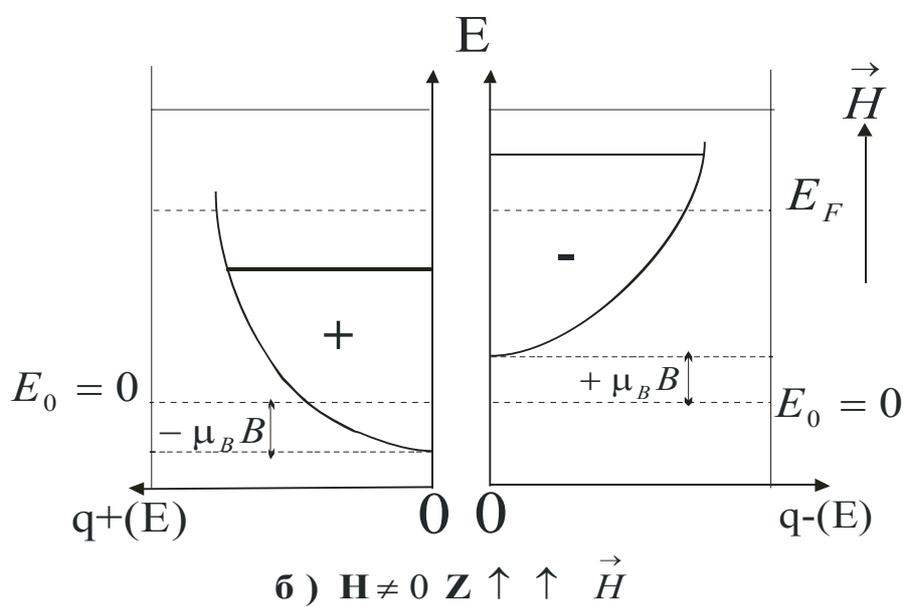
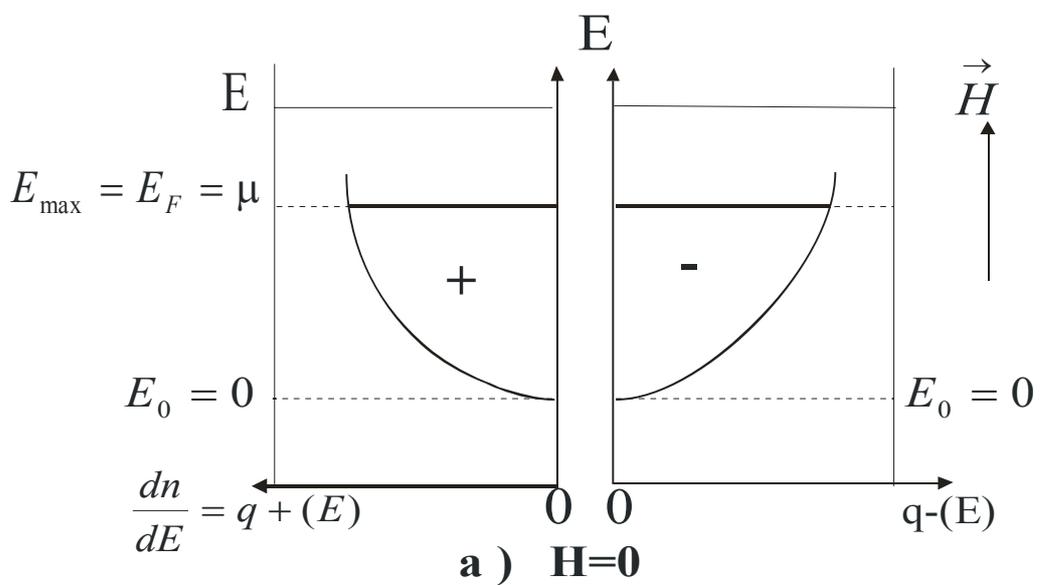


Рис.11.4 Функции плотности состояний $g(E)$ электронов проводимости.

по оси E на величину $U_M = +\mu_B \mu_0 H$). Обе кривые $g_+(E)$ и $g_-(E)$ сместятся друг относительно друга на величину $2\mu_B \mu_0 H$.

Разумеется, чем больше $dE = U_M = \mu_B \mu_0 H$, тем больше величины $dn_E^{(+)}$ и $dn_E^{(-)}$. Но это бесконечно малые величины, ибо $dE = \mu_B \mu_0 H \ll E_F$.

Таким образом, согласно формуле (11.3) число электронов dn_E с энергией выше уровня Ферми E_F , в интервале $[E_F, E_F + \mu_B \mu_0 H]$ станет равно: ($dE = U_M = \mu_B B = \mu_B \mu_0 H$)

$$dn_E^{(-)} = g_-(E_F) \mu_B \mu_0 H \quad (11.5)$$

а число вакантных мест (состояний) с энергией ниже уровня Ферми; т.е. в интервале $(E_F - \mu_B \mu_0 H, E_F)$, будет равно:

$$dn_E^{(+)} = g_+(E_F) \mu_B \mu_0 H \quad (11.6)$$

Однако одинаковое заполнение энергетических зон электронами при $H \neq 0$ уже не соответствует минимуму энергии всей системы электронов. Стремление системы к состоянию термодинамического равновесия заставляет перейти $dn_E^{(-)}$ электроны с энергией E выше уровня Ферми E_F из «правой» зоны на вакантные места (состояния) с энергией E ниже уровня Ферми E_F с параллельными полю \vec{H} спинами в «левой» зоне. В результате такого перехода (изменения ориентации магнитных моментов спинов у $dn_E^{(-)}$ электронов на противоположную) превышение числа электронов с параллельными полю \vec{H} спинами над числом электронов в металле с антипараллельными полю \vec{H} спинами окажется равным:

$$dn = 2 \cdot \frac{1}{2} g(E_F) \cdot \mu_B \mu_0 H \quad (11.7)$$

Последнее и является причиной возникновения результирующей намагниченности \vec{M} электронного газа в металле над действием поля \vec{H} :

$$M = dn \mu_B = g(E_F) \mu_0 \mu_B^2 H \quad (11.8)$$

Используя формулу (11.3) с учётом выражения для энергии Ферми

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (11.9)$$

получаем для величины намагниченности:

$$M = \underbrace{\frac{12m_e}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{3}} \mu_B^2 \mu_0}_{\chi_{\text{лм}}^{\text{эл}}} H = \frac{3n}{2E_F} \mu_B^2 \mu_0 H \quad (11.10)$$

Таким образом, парамагнитная восприимчивость электронного газа в металлах равна

$$\chi_{\text{лм}}^{\text{эл}} = g(E_F) \mu_0 \mu_B^2 = \frac{3n}{2E_F} \mu_0 \mu_B^2 \quad (11.11)$$

Эта формула впервые была получена Паули в 1927 г. и поэтому называется парамагнитной восприимчивостью Паули для металлов.

Для сравнения $\chi_{\text{эл}}^{\text{дм}} = -\mu_0 \frac{4m}{h^2} \mu_B^2 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{3}}$ - диамагнитная восприимчивость электронного газа по теории Ландау в 3 раза меньше парамагнитной восприимчивости электронного газа.

- Анализ формул (11.10) и (11.11)

1. Как видно из формулы (11.11) парамагнитная восприимчивость металлов (электронного газа) в отличие от парамагнитной восприимчивости (свободных атомов, ионов, молекул) классических парамагнетиков, не зависит от температуры. Правда этот вывод справедлив в той мере, в какой мере справедливо утверждение, что энергия Ферми E_F электронного газа не зависит от температуры. Действительно до температур порядка температуры Ферми $T_F = E_F / k$ E_F очень слабо зависит от температуры [см. Матвеев А.Н. Молек.физика,1987г.,стр.110]. А поскольку $T_F \gg T_{\text{плавления}}$ ($T_F \approx 10^5$ К для меди) то для большинства металлов в твёрдом состоянии это имеет место. Экспериментально подтверждено.

2. Парамагнетизм металлов, парамагнитная восприимчивость электронного газа металлов $\chi_{\text{лм}}^{\text{эл}}$ в три раза больше его диамагнитной восприимчивости $\chi_{\text{дм}}^{\text{эл}}$, полученной Ландау. Поэтому опыт всегда даёт разность этих восприимчивостей, равную $2/3$ от $\chi_{\text{лм}}^{\text{эл}}$.

3. $\chi_{nm}^{эл}$ зависит от $g(E)$ - плотности электронных состояний в том или ином металле.
 $g(E)$ особенно велика в переходных металлах.

- Практическое применение в технике.

Для получения особо низких температур (ниже температуры, достигаемой методом испарения жидкого гелия $T \approx 0,71 \text{ K}$) применяют метод адиабатического размагничивания парамагнитных солей. Он основан на том, что при адиабатическом процессе, работа на размагничивание парамагнетика выполняется за счёт внутренней энергии тела, т. е сопровождается понижением его температуры.

$(dQ = dU + dA \quad dQ = 0; \quad dA = -dU \quad dA = HdB \text{ работа на размагничивание магнетика})$

Парамагнитный эффект также используют при исследовании структуры химического состава веществ.

Парамагнитный эффект нашёл применение в газоанализаторах на кислород
 $(O_2 \Rightarrow \text{парамагнетик})$

ТАБЛИЦА. Атомные (χ_A) и объёмные (χ) магнитные восприимчивости парамагнитных металлов при комнатной температуре ($T = 300k$). (Вонсовский 1971г., стр. 167,217)

Металл (элемент)	Атомн. номер Z	$\chi_A \cdot 10^{-6}$	$\chi \cdot 10^{-6}$
1. Нормальные металлы			
Литий (Li)	3	24,60	+1,89
Натрий(Na)	11	+16,1	+0,68
Калий (K)	19	21,35	1,47
Рубидий(Rb)	37	+18,2	+0,33
Цезий(Cs)	55	29,9	+0,42
Алюминий (Al)	13	+16,7	1,67
Кальций(Ca)	20	+44	+1,7
Магний(Mg)	12	+13,25	+0,95
Стронций (Sr)	38	+91,2	+2,65
Барий (Ba)	56	+20,4	0,56
Белое олово (Sn)	50	+4,5	0,276
2.Переходные металлы, группы железа			
Скандий (Sc)	21	286	19,0
Титан (Ti)	22	161	14,4
Ванадий(V)	23	296	28,5
3.Переходные металлы, группы палладия			
Иттрий (I)	39	196	8,17
Цирконий (Zr)	40	121	8,40
Ниобий (Nb)	41	212,0	18,9
Молибден (Mo)	42	82,5	8,5
Технеций (Tc)	43	270	2,5
Рутений (Ru)	44	44,0	5,18
Родий (Rh)	45	101,0	12,4
Палладий (Pd)	46	658	63,5
4. Переходные металлы, группы платины			
Иттербий (Yb)	70	250	7,95
Лантан (La^*)	57	112	4,93
Лютеций(Lu)	71	336	18,7
Гафний(Hf)	72	70	46
Тантал (Ta)	73	152	13,9
Вольфрам(W)	74	55	5,6
Рений (Re)	75	65	7,33
Осмий (Os)	76	9,5	0,11
Иридий (Ir)	77	35	4,06
Платина (Pt)	78	189	20,8