

### III. ПАРАМАГНЕТИЗМ.

Ланжевевский парамагнетизм. Функции Ланжевена и Бриллюэна. Закон Кюри. Парамагнетизм редкоземельных ионов и ионов переходных элементов. Природа эффекта замораживания орбитального углового момента. Влияние нецентральности внутрикристаллического поля. Расщепление уровней внутрикристаллическим полем. Парамагнетизм Ван Флека. Парамагнитная и диамагнитная восприимчивость электронов проводимости. Спиновый парамагнетизм Паули. Диамагнетизм Ландау.

**Парамагнетизм** ( $\chi > 0, \chi \sim 10^{-5} - 10^{-2}$ ) обнаруживается:

1. В атомах, молекулах и в дефектах решетки, обладающих нечетным числом электронов, и, следовательно, **ненулевым полным спином**. Примеры: свободные атомы Na, газообразный NO, F-центры в щелочно-галлоидных соединениях (ЩГС).
2. В свободных атомах и ионах с **частично заполненными внутренними оболочками**: переходных элементах; ионах, изоэлектронных с переходными элементами; редкоземельных атомах и актиноидах. Примеры:  $Mn^{2+}, Gd^{3+}, U^{4+}$ . Парамагнетизм проявляется во многих из этих атомов, даже в том случае, когда они внедрены в решетку, но величина восприимчивости при этом изменяется.
3. В некоторых соединениях с четным числом электронов, включая молекулярный кислород и органические бирадикалы, когда имеется нескомпенсированный спин электронов.
4. В ферромагнетиках при  $T > T_K$ .
5. Во многих других металлах.

#### Ланжевевский парамагнетизм.

##### Функция Ланжевена.

Иначе говоря, парамагнетизм наблюдается в веществах, где атомы, ионы, молекулы или дефекты имеют нескомпенсированный угловой и, следовательно, магнитный моменты, что и отличает их от диамагнетиков. При этом, магнитные моменты разнесены в пространстве настолько, что они не взаимодействуют друг с другом.

Рассмотрим систему N магнитных атомов, каждый из которых имеет магнитный момент M (Вб м в СИ). Если  $M = 1 \mu_B$ , то в поле  $H = 1 \text{ MA/m}$  ( $\approx 12 \text{ кЭ}$ ) атом имеет дополнительную энергию  $MH \approx 1.2 \cdot 10^{-29} \cdot 10^6 = 1.2 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$ . В то время как тепловая энергия при комнатной температуре  $\frac{1}{2} kT = 1/2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 2.1 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ , т.е. в 175 раз выше. Очевидно, что тепловые колебания сильно влияют на пространственное распределение моментов, определяя тенденцию к однородному распределению. Точнее, распределение в классическом описании будет бальцмановским:  $\exp(-U/kT) = \exp(-MH \cos \theta / kT)$ . Представляя распределение в виде распределения по сфере, вероятность магнитному моменту быть в угловом диапазоне  $\theta - (\theta + d\theta)$ :

$$p(\theta) = \frac{\exp\left(\frac{MH}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{MH}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta} \quad (3.1)$$

Полная намагниченность будет определяться средним значением косинуса угла  $\theta$ :

$$I = NM \overline{\cos \theta} = NM \int_0^\pi \cos \theta p(\theta) d\theta = NM \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{MH}{kT} \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{MH}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta} \quad (3.2)$$



Рис. 3.1. Функция Ланжевена

Полагая  $MH/kT = \alpha$ ,  $\cos \theta = x$ , получаем

$$I = NM \left( \frac{\exp \alpha + \exp(-\alpha)}{\exp \alpha - \exp(-\alpha)} - \frac{1}{\alpha} \right) = NM \left( \text{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = NML(\alpha), \quad (3.3)$$

где  $L(\alpha) = [\text{cth} \alpha - 1/\alpha]$  — **функция Ланжевена**. С ростом  $\alpha$   $L(\alpha)$  стремится к единице, рис.3.1, а, следовательно, с ростом  $H$   $I \rightarrow NM$ , что соответствует полному выстраиванию магнитных моментов. Однако этот предел не достижим без супер-высоких полей, поскольку в

нормальных (хоть и высоких) полях  $H \sim 1 \text{ MA/m}$   $\alpha = NM/(1/2 \text{ kT}) \sim 1.2 \cdot 10^{-23}/2.1 \cdot 10^{-21} \sim 0.005$ . При столь малых величинах аргумента.

### Закон Кюри.

Оставляя только линейный член мы имеем

$$I = (NM/3)\alpha = NM^2/3kT. \quad (3.5)$$

Соответственно, для восприимчивости

$$\chi = I/H = NM^2/3kT - \text{закон Кюри}. \quad (3.6)$$

### Функция Бриллюэна.

В квантово-механическом описании магнитный момент занимает дискретные положения. Если сориентировать ось  $z$  вдоль внешнего поля, то  $z$ -компонента поля магнитного момента

$$M_z = g\mu_B J_z, \quad (3.7)$$

где  $J_z$  принимает  $2J+1$  значение от  $-J$  до  $+J$ . В этом случае средняя намагниченность в магнитном поле имеет вид

$$I = NgM_B \frac{\sum_{J_z=-J}^J J_z \exp(\frac{g\mu_B H J_z}{kT})}{\sum_{J_z=-J}^J \exp(\frac{g\mu_B H J_z}{kT})} = Ng\mu_B \left[ \frac{2J+1}{2J} \text{cth}(\frac{2J+1}{2J} \alpha) - \frac{1}{2J} \text{cth}(\frac{\alpha}{2J}) \right]. \quad (3.8)$$

$$\text{где выражение в квадратных скобках } B_J(\alpha) = \left[ \frac{2J+1}{2J} \text{cth}(\frac{2J+1}{2J} \alpha) - \frac{1}{2J} \text{cth}(\frac{\alpha}{2J}) \right] \quad (3.9)$$

называется *функцией Бриллюэна*. На рис.3.2 показаны кривые намагниченности для парамагнитных солей содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  [W.E. Henry, Phys. Rev., **88** (1952), 552]. При  $J \rightarrow \infty$  функции Бриллюэна и Ланжевена совпадают. При  $\alpha \ll 1$

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \alpha^3 + \dots \quad (3.10)$$

Полагая  $J \rightarrow \infty$  в (3.10) мы находим, что (3.10) совпадает с (3.5). Т.о., функция Бриллюэна включает функцию Ланжевена как специальный случай ( $J \rightarrow \infty$ ). Учитывая, что  $\alpha = J\mu_B H/kT$  и ограничиваясь первым членом в (3.10) мы получаем тот же закон Кюри, называемый еще *законом Кюри-Бриллюэна*:

$$\chi = Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3kT. \quad (3.11)$$

Видно, что (2.11) совпадает с (3.6), если

$$M_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B. \quad (3.12)$$

$M_{\text{eff}}$  называют *эффективным магнитным моментом*.

Рассмотрим проявление парамагнетизма в конкретных случаях.

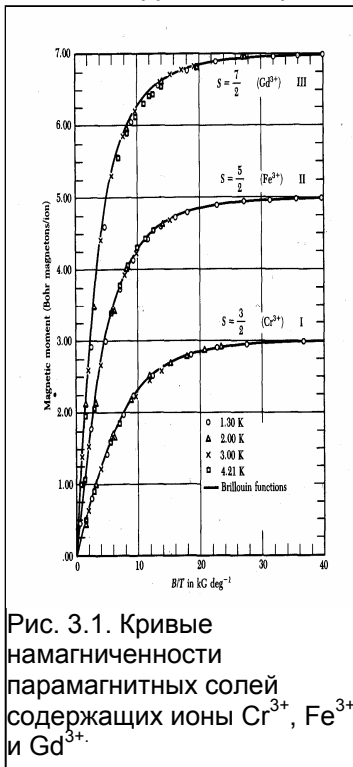


Рис. 3.1. Кривые намагниченности парамагнитных солей содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

В случае  $J \neq 0$  первый член в (1.29)  $\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} \rangle$  не обращается в нуль и имеет вклад настолько большой, что всеми остальными можно пренебречь. Справедливо описание, изложенное выше при выводе функции Бриллюэна.

Магнитный момент атома дается соотношением (1.32)  $M_J = -J^* g_J \mu_B$ , где  $-J^* g_J \mu_B$  - векторная сумма  $L^*$  и  $S^*$ . Т.е. магнитный момент, в принципе, определяется как орбитальным так и спиновым моментом. Однако, как следует из последующего, в ряде случаев  $L^* = 0$ , тогда  $J^* = S^*$  и  $g_J = g_S = 2$ . Т.е. когда  $M = M_S = 2S^* \mu_B$ , это говорит о том, что магнитный момент полностью обусловлен спином. В этом случае говорят, что орбитальное движение, орбитальный угловой момент и орбитальный магнитный момент «заморожены» (*quenched*).

Эффект замораживания углового момента наблюдается в большинстве переходных металлических ионов и атомов, но редко в лантаноидах. Экспериментальные доказательства эффекта получают из данных по магнитной восприимчивости.

**Парамагнетизм редкоземельных ионов.** Закон Кюри  $\chi \sim 1/T$  хорошо выполняется для редкоземельных (РЗ) ионов, содержащих частично заполненные оболочки, в диэлектрических кристаллах. РЗ-ионы имеют очень похожие химические свойства. Ионы имеют валентность = 3 и их внешние оболочки имеют конфигурацию  $5s^2 5p^6$  как и нейтральный Хе. В предшествующем La 4f-оболочки не заполнены, а в  $Ce^{3+}$  - 4f<sup>1</sup> и далее число 4f-электронов возрастает непрерывно в группе, достигая 4f<sup>13</sup> в иттербии,  $Yb^{3+}$  и заполняя оболочку в  $Lu^{3+} \rightarrow 4f^{14}$ . Радиусы 3+ ионов плавно варьируются от 1.11 Å ( $Ce^{3+}$ ) до 0.94 Å ( $Yb^{3+}$ ) - "сжатие лантаноидов". Число электронов на внутренней 4f-оболочке с радиусом  $\approx 0.3$  Å отличает один лантаноид от другого. В металлическом состоянии 4f электроны сохраняют свою конфигурацию и атомные свойства. (2J+1)-кратное вырождение снимается в магнитном поле.

Согласно з-ну Кюри-Бриллюэна (3.11) при

$$g\mu_B/k_B T \ll 1 \rightarrow \chi = M/H = N/V \rho^2 \mu_B^2 / 3k_B T, \quad (3.13)$$

$$\text{где } \rho = g[J(J+1)]^{1/2} - \quad (3.14)$$

эффективное число магнетонов Бора

$$Ce^{3+} \quad 4f^1 5s^2 p^6 \quad {}^2F(L=3)_{5/2} \quad \rho(\text{теор}) = 2.54 \quad \rho(\text{экс}) = 2.4$$

$$Pr^{3+} \quad 4f^2 5s^2 p^6 \quad {}^3H(L=4)_4 \quad \rho(\text{теор}) = 3.58 \quad \rho(\text{экс}) = 3.5$$

Однако имеется достаточно большое расхождение для некоторых РЗ элементов

$$Sm^{3+} \quad 4f^5 5s^2 p^6 \quad 6H_{5/2} \quad \rho(\text{теор}) = 0.84 \quad \rho(\text{экс}) = 1.5$$

$$Pm^{3+} \quad 4f^6 5s^2 p^6 \quad 7F_0 \quad \rho(\text{теор}) = 0 \quad \rho(\text{экс}) = 3.4$$

Расхождение показывает, что необходимо учитывать влияние более высоких уровней L-S мультиплета, поскольку расстояние между мультиплетными уровнями оказывается не очень большим по сравнению с  $k_B T$  при комнатной температуре. В результате при данных L и S возбуждаются состояния с различными J, которые перемешиваются.

**Парамагнетизм переходных железа.** Как показывает сопоставление магнитных моментов (чисел магнетонов  $\rho$ ), рассчитанных по закону Кюри-Бриллюэна (3.11)

$$M \approx N \rho^2 \mu_B (\mu_B H / k_B T) \quad \rho = g[J(J+1)] \quad (3.15)$$

и экспериментальных  $\rho(\text{экс})$ , имеется большое расхождение между ними.

Расчетные значения приведены в табл. 3.3 для двух альтернативных предположений, согласно первому из них эффективное число магнетонов определяется полным угловым моментом,  $\rho(J) = g[J(J+1)]^{1/2}$ , по второму -  $\rho(S) = 2[S(S+1)]^{1/2}$

Таблица 3.3. Эффективное число магнетонов для некоторых 3d-ионов.

Ионы	Конфигурация	$\rho(J)$	$\rho(S)$	$\rho(\text{экс})$	
$Ti^{3+}, V^{4+}$	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1.55	1.73	1.8
$V^{3+}$	$3d^2$	${}^3F_3$	2.57	1.63	2.83
$Cr^{3+}, V^{2+}, Mn^{4+}$	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	0.77	3.87	3.7, 3.8, 4.0
$Cr^{2+}, Mn^{3+}$	$3d^4$	${}^5D_0$	4.90	0	4.8, 5.0
$Fe^{3+}, Mn^{2+}$	$3d^5$	${}^6F_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
$Fe^{2+}$	$3d^6$	${}^5D_4$	6.70	4.90	5.4
$Co^{2+}$	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	6.63	3.87	4.8
$Ni^{2+}$	$3d^8$	${}^3F_4$	5.59	2.83	3.2
$Cu^{2+}$	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	3.55	1.73	1.9

Можно заметить из сравнения, что экспериментальные значения чаще ближе к  $\rho(S) = 2[S(S+1)]^{1/2}$ , так как будто бы орбитальные моменты не участвуют в формировании магнитного момента. Это и есть уже упомянутый эффект замораживания орбитального углового момента.

### **Природа эффекта замораживания орбитального углового момента**

**Влияние нецентральности внутрикристаллического поля.** В центральном поле плоскость классической орбиты фиксирована в пространстве, так что все орбитальные угловые моменты  $L_x, L_y, L_z$  постоянны. В квантовой теории в центральном поле сохраняется один компонент углового момента, обычно  $L_z$ , и  $L^2$ . В нецентральном поле орбиты перемещаются, компоненты углового момента не сохраняются и будут усредняться до нуля. В кристалле  $L_z$  не будет уже интегралом движения, но  $L^2$  в хорошем приближении остается таковым. Компонента  $L_z$  усредняется до нуля, что приводит к замораживанию орбитального углового момента. Магнитный момент состояния определяется средним значением оператора магнитного момента  $M_B(L + g_0 S)$ . В магнитном поле вдоль направления z вклад орбитального момента в магнитный момент пропорционален квантовому ожиданию  $L_z$ , т.е. орбитальный магнитный момент заморожен, если заморожен  $L_z$ .

Если подключается спин-орбитальное взаимодействие, то спин может ориентировать орбитальный магнитный момент вдоль  $\mathbf{S}$ , если знак  $\lambda$  в спин-орбитальном взаимодействии (3.2) благоприятствует  $\uparrow\uparrow$ -ной ориентации  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{L}$ , то полный орбитальный магнитный момент будет больше, чем для одного спина, g-фактор, соответственно, будет больше, чем 2, и наоборот. Экспериментальные результаты находятся в соответствии с вариацией знака  $\lambda$ :  $g > 2$ , когда 3d-оболочка заполнена более чем на половину,  $g = 2$ , когда оболочка заполнена на 1/2, и  $g < 2$ , если число заполнения  $< 1/2$ .

В кристаллах с орторомбической симметрией ( $a \neq b \neq c$ ) заряды соседних ионов создают около ядра электростатический потенциал  $\varphi$  вида

$$e\varphi = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2, \quad (3.16)$$

где A и B - константы. Это выражение является нижайшим полиномиальным разложением по x, y, z решения уравнения Лапласа  $\nabla^2\varphi = 0$ , совместимого с симметрией кристалла. Можно показать, что среднее значение  $L_z$ ,  $\langle \psi_i | L_z | \psi_j \rangle = 0$ , в таком потенциале. Это соответствует, как уже было сказано, замораживанию орбитального углового момента.

В узлах решетки с кубической симметрией отсутствует член разложения с квадратичной зависимостью от x, y, z. Основное состояние одиночного p-электрона (или дырки в p-оболочке) будет 3-кратно вырождено. Однако энергия иона будет меньше, если ион сместится по отношению к окружающим атомам, при этом создавая потенциал с не кубической симметрией типа (3.19). Такое спонтанное смещение, известное как *эффект Яна-Теллера (Jahn-Teller effect)*, часто бывает достаточно большим и важным, особенно с ионами  $Mn^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  и с дырками в ЩГС и других соединениях.

Расщепление внутрикристаллическим полем. Различие в поведении РЗ-элементов и ионов группы железа заключается в том, что ответственные за парамагнетизм 4f-оболочки РЗ-элементов лежат внутри ионов, окруженные 5s и 5p оболочками, в то время как ответственные за парамагнетизм в группе Fe 3d-оболочки являются внешними. В результате, 3d оболочка подвержена влиянию интенсивного неоднородного электрического поля, обусловленного соседними ионами. Это неоднородное поле называется *кристаллическим полем*. Взаимодействие парамагнитных ионов с кристаллическим полем приводит к двум главным эффектам: а) разрушению  $\mathbf{L-S}$  -связи, так что состояния в этом смысле *не* определяются более значением  $\mathbf{J}$ ; б)  $2L+1$  -подуровни данного L, которые вырождаются в свободном ионе, могут расщепляться полем кристалла, как показано на рис. 3.3.

Орбиталь  $p_z$  иона в поле положительных ионов, расположенных по оси z, имеют более низкую энергию, чем  $p_x$  и  $p_y$ . Если поле аксиально симметрично, то орбитали  $p_x$  и  $p_y$  - вырождены. Это вырождение приводит к исчезновению вклада  $\mathbf{L}$  в  $\mathbf{M}$ . Роль кристаллического поля в процессе замораживания магнитного момента

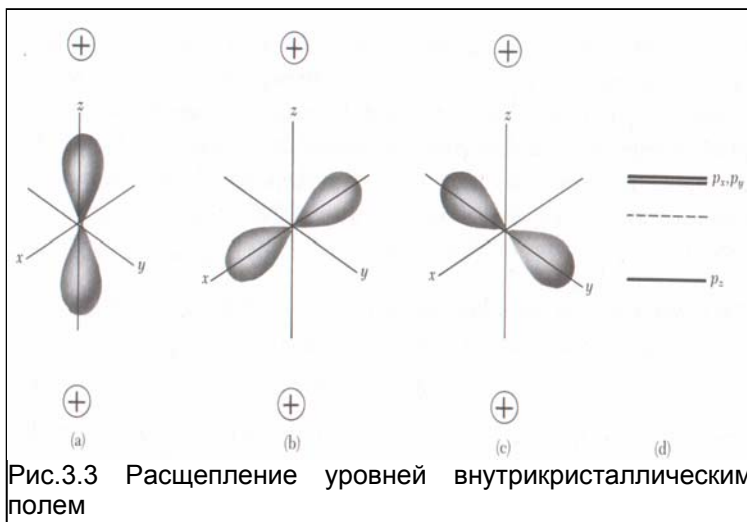


Рис.3.3 Расщепление уровней внутрикристаллическим полем

заключается в расщеплении исходно вырожденных уровней в немагнитные уровни, разделенные энергией  $\gg \text{МН}$ , так что магнитное поле является малым возмущением по сравнению с внутрикристаллическим полем.

**Парамагнетизм Ван Флека.**

Полный угловой момент  $\mathbf{J} = 0$ . Это имеет место, например, в случае заполнения оболочки на 1 электрон меньше, чем наполовину. Тогда, в соответствии с правилами Хунда,  $L = 1$ ,  $S = 2 \times 1/2 = 1$  и  $\mathbf{J} = |\mathbf{L-S}| = 0$ . Основное состояние не вырождено

(кратность  $2J+1 = 1$ ). Линейный член в (1.43) обращается в нуль ( $\mathbf{J} = 0$ ), как и в случае заполненной оболочки. Однако, в отличие от этого, 2-й член в (1.43) не должен обращаться в нуль. Т.е. в этом случае (1.43) имеет вид

$$\Delta E_0 = (e^2/8m)H^2 \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \sum_n \langle 0 | \mu_B \mathbf{H}(\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle \langle n | (E_n - E_0). \quad (3.17)$$

При этом

$$\chi = -N/V \partial^2 \Delta E_0 / \partial H^2 = -N/V \{ e^2/4mc^2 \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \langle 0 | L_z + g_0 S_z | n \rangle \langle n | (E_n - E_0) \}. \quad (3.18)$$

Как было показано в предыдущей лекции, 1-й член соответствует диамагнитной восприимчивости. 2-й член имеет противоположный знак, т.к.  $E_n > E_0$ . Т.о. этот член способствует ориентации магнитных моментов параллельно ( $\uparrow\uparrow$ ) полю. Такое поведение соответствует *парамагнетизму*, в данном случае - *парамагнетизму Ван Флека* (*J. Van Vleck, 1927*). Этот вклад существенен при условии, что в т.д. равновесии вероятность всех состояний, кроме основного мала, и, следовательно, условие Ван Флековского парамагнетизма:

$$\Delta = E_n - E_0 \gg k_B T. \quad (3.19)$$

В противном случае ближайшие по энергии мультиполи  $J \neq 0$  будут давать вклад и описание усложняется.

Парамагнетизм Ван Флека связан с возможностью перехода из возбужденных (деформированных, поляризованных) состояний в основное состояние системы слабозвозбужденных атомов, молекул, у которых оболочки не обладают сферической симметрией. Вещества, содержащие парамагнитные ионы с синглетным основным состоянием, называются *поляризационными* или *ванфлековскими парамагнетиками*.

Примеры: соединения, содержащие  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ;  $E_1 - E_0 \approx 300 \text{ см}^{-1}$  (0.04 эВ) ( $Eu^{3+}$ ), поэтому  $\chi_{para}^{VV} = \text{const} (T) \approx 10^{-2}$  при  $T < 100 \text{ K}$ .

### Парамагнитная и диамагнитная восприимчивость электронов проводимости.

Парамагнетизм Паули. До сих пор вклад электронов проводимости в магнитные свойства не учитывался. При рассмотрении влияния электронов используется приближение свободных электронов, учитывается только спиновый угловой момент и не учитывается заряд электрона. Каждый электрон вносит вклад в намагниченность, равный  $-\mu_B/V$ , считая  $g_0 = 2$ , если  $\mathbf{S} \uparrow \uparrow \mathbf{H}$  и  $+\mu_B/V$ , если  $\mathbf{S} \uparrow \downarrow \mathbf{H}$ , тогда намагниченность

$$M = \mu_B (n_+ - n_-) \quad (3.20)$$

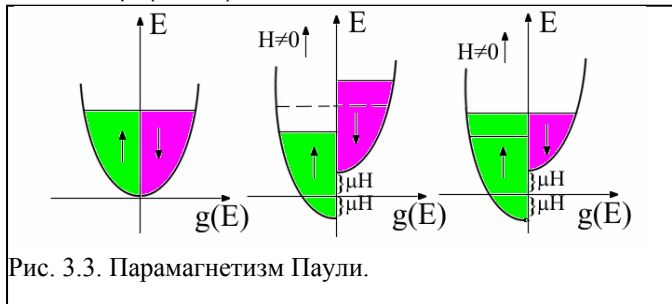


Рис. 3.3. Парамагнетизм Паули.

Пусть  $g_{\pm}(E)dE$  - отнесенное к единице  $V$  число электронов с определенным значением спина («+» соответствует  $\uparrow\uparrow$ -ной, «-» - антипараллельной ( $\uparrow\downarrow$ ) ориентации спинов) и с энергией в интервале  $E \div E+dE$ .

$$\text{В отсутствие поля : } g_{\pm}(E) = 1/2g(E) \quad (H=0), \quad (3.21)$$

$$\mathbf{S} \uparrow \uparrow \mathbf{H} \quad \Delta E = -g\mu_B H, \quad H \neq 0 \quad (3.22)$$

$$g_+(E) = 1/2g(E + \mu_B H); \quad (3.23a)$$

$$g_-(E) = 1/2g(E - \mu_B H). \quad (3.23b)$$

Число электронов в единице объема

$$n_{\pm} = \int dE g_{\pm}(E) f(E), \quad (3.24)$$

где  $f = 1/(e^{\beta(E - \mu)} + 1)$ .

Электроны с  $\uparrow\uparrow$  и  $\uparrow\downarrow$  направлениями спина перераспределяются так, что на поверхности Ферми их энергии равны.

Воспользуемся равенством  $n = n_+ + n_-$  и (3.25) и (3.26) чтобы исключить химический потенциал  $\mu$ . В невырожденном случае ( $E - \mu \gg k_B T$ ,  $f \approx \exp[-\beta(E - \mu)]$ ) мы приходим к полученным ранее выражениям для парамагнетизма диэлектриков с намагниченностью, совпадающей с (3.11) (закон Кюри - Бриллюэна  $M = N/V \gamma J B_J(\beta \gamma J H)$ ) с  $J = 1/2$ .

Однако, чаще в металлах - сильное вырождение. Плотность уровней  $g(E)$  существенным образом меняется только в масштабе  $E_F$ , а поскольку  $\mu_B V \sim 10^{-4} E_F$ , даже в поле  $10^4$  Гс, то можно разложить по малому параметру  $\mu_B V$ :

$$g_{\pm}(E) = 1/2g(E \pm \mu_B H) = 1/2g(E) \pm 1/2\mu_B H g'(E) f(E); \quad (3.25)$$

$$n_{\pm} = 1/2 \int g(E) f(E) dE \pm 1/2\mu_B H \int dE g'(E) f(E). \quad (3.26)$$

При этом  $n = \int g(E) f(E) dE$ , что совпадает с формулой для  $H=0$ , поэтому можно считать, что химпотенциал имеет такое же значение, что и при  $H=0$ :

$$\mu = E_F [1 + O((k_B T / E_F)^2)]. \quad (3.27)$$

Из (3.21) и (3.26) получаем

$$M = \mu_B^2 N \int g'(E) f(E) dE. \quad (3.28)$$

Или, интегрируя по частям,

$$M = \mu_B^2 N [g(E) (-\partial f / \partial E) dE]. \quad (3.29)$$

При  $T=0$  :  $-\partial f / \partial E = \delta(E - E_F)$  и тогда

$$M = \mu_B^2 N g(E_F), \quad \chi = \mu_B^2 g(E_F) \quad (3.30)$$

Эти формулы описывают *парамагнетизм Паули*.

Поскольку температурные поправки к  $-\partial f / \partial E$  имеют порядок  $(k_B T / E_F)^2$  формулы (3.30) остаются справедливыми до очень высоких температур ( $T \approx 10^4 K$ ). В парамагнетизме Паули  $M$  и  $\chi$  от температуры практически не зависят, в противоположность парамагнетизму ионов ( $\chi \sim 1/T$ ).

В случае свободных электронов  $g(E_F) = m k_F / \hbar^2 \pi^2$  и, соответственно,

$$\chi_P = (\alpha / 2\pi)^2 (a_0 k_F), \quad \alpha = e^2 / \hbar c = 1/137, \quad \chi_P = (2.59 / (r_s / a_0)) * 10^{-6} \sim 10^{-6}. \quad (3.31)$$

$$\chi_{par}^{Pauli} = \chi_{par}^{ion} (T/T_F). \quad \chi_P^{teor} \sim 0.66 \cdot 10^{-6}, \quad \chi_P^{exp} = 2.0 \cdot 10^{-4}.$$

Диамагнетизм Ландау. Помимо парамагнетизма Паули электроны проводимости обладают диамагнетизмом, обусловленным взаимодействием спина электрона с внешним полем  $\mathbf{H}$ . В сильных полях, при низких температурах и в чистых материалах - осцилляции  $M(\mathbf{H})$  - эффект де Гааза-ван Альфена при условии  $\omega_c \tau = e v \tau / m c \gg 1$ . В обычных условиях это условие не выполняется и осцилляторная зависимость не наблюдается, но среднее значение  $M(\mathbf{H})$  обращается в нуль и имеется результирующая намагниченность антипараллельная ( $\downarrow \uparrow$ )  $\mathbf{H}$ . Это явление называется *диамагнетизмом Ландау*. Оно обусловлено орбитальным движением электронов в магнитном поле. Можно показать, что для свободных электронов

$$\chi_L = -1/3 \chi_P \quad (3.32)$$

В эксперименте разделить вклады диамагнетизма Ландау, ларморовский диамагнетизм, парамагнетизм Паули и ионный (Ланжевена) - сложная задача. Один из способов - ЯМР.

Учитывая диамагнетизм Ландау, парамагнетизм электронов проводимости в металлах составляет  $\chi_L = 2/3 \chi_P$ .

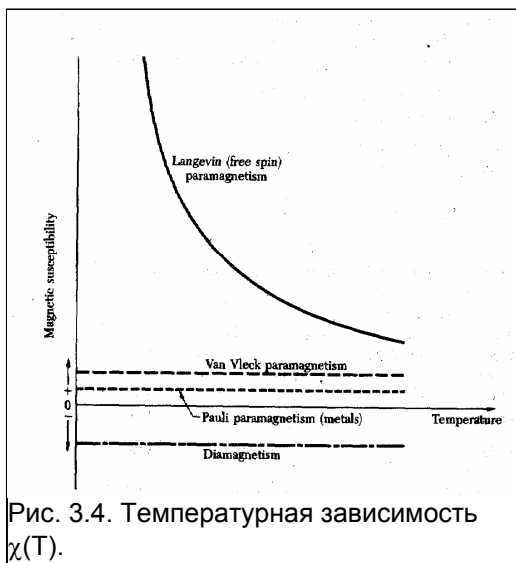


Рис. 3.4. Температурная зависимость  $\chi(T)$ .