

Диамagnetизм. Формула Ланжевена . . . . .	515
Диамagnetизм молекул (517).	
Парамагнетизм . . . . .	517
Формула Ланжевена и закон Кюри . . . . .	518
Квантовая теория парамагнетизма . . . . .	519
Ионы редкоземельных элементов (523). Правила Хунда (524). Ионы группы железа (526). Расщепление уровней внутрикристаллическим полем (526). «Замораживание» орбитальных моментов (527). Ядерный парамагнетизм (528).	
Получение низких температур методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей . . . . .	529
Пример (532). Ядерное размагничивание (533).	
Парамагнитная восприимчивость электронов проводимости . . . . .	534
Резюме . . . . .	538
Задачи . . . . .	539
Литература . . . . .	781
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
M. Некоторые важные результаты квантовой теории магнетизма . . . . .	762
<i>Замечание:</i> Все вопросы, рассматриваемые в этой главе, таковы, что магнитное поле $B$ всегда точно равно внешнему магнитному полю $B_a$ , поэтому в большинстве случаев мы будем писать вместо $B_a$ просто $B$ .	

Настоящая глава является первой из трех глав, посвященных магнетизму. В гл. 16 рассматривается ферромагнетизм и антиферромагнетизм, в гл. 17 — магнитный резонанс.

Магнетизм — существенно квантовомеханическое свойство, так как чисто классическая система в состоянии теплового равновесия не может обладать магнитным моментом даже при наличии внешнего магнитного поля. Это утверждение, известное как теорема Ван Леевен, хотя и не является очевидным, но тем не менее истинно<sup>1)</sup>; если бы постоянная Планка  $\hbar$  обратилась в нуль, то не было бы науки о магнетизме, и это оказалось бы одной из тех «катастроф», которые затронули бы все явления, происходящие во Вселенной.

Происхождение магнитного момента свободного атома связано с тремя главными обстоятельствами:

<sup>1)</sup> Эта теорема, установленная мисс Ван Леевен, подробно рассмотрена в книге Ван Флека [1].



Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называют *диамагнитными*. Вещества с положительной магнитной восприимчивостью называют *парамагнитными* (см. рис. 15.1). Упорядоченные расположения магнитных моментов рассматриваются в гл. 16. Упорядоченные расположения могут быть весьма различными: ферромагнитные, ферримагнитные, антиферромагнитные, геликоидальные (винтовые) и другие, гораздо более сложные. С ядерными магнитными моментами связано явление *ядерного парамагнетизма*. Магнитные моменты ядер по порядку величины в тысячу раз меньше магнитного момента электрона.

### ДИАМАГНЕТИЗМ. ФОРМУЛА ЛАНЖЕВЕНА

Явление диамагнетизма связано со стремлением электрических зарядов частично экранировать внутреннюю часть объема тела от действия внешнего магнитного поля. Из теории электромагнитных явлений нам известен закон Ленца, согласно которому при изменении магнитного потока, пронизывающего электрический контур, в контуре возникает индуцированный электрический ток такого направления, что создаваемое им магнитное поле противодействует исходному изменению магнитного потока. В контуре, не обладающем электросопротивлением, например сверхпроводящем контуре или контуре, образуемом электроном, движущимся в атоме по своей орбите, индуцированный ток также сохраняется до тех пор, пока существует поле. Магнитное поле, создаваемое индуцированным током, противоположно внешнему магнитному полю, а магнитный момент, связанный с этим током, и есть диамагнитный момент. Даже в нормальных металлах всегда имеется вклад в магнитный момент от электронов проводимости, и этот диамагнетизм не разрушается столкновениями электронов.

Обычное объяснение явления диамагнетизма атомов и ионов основывается на теореме Лармора<sup>1)</sup>, которая утверждает, что в магнитном поле  $B$  движение электрона вокруг ядра в первом приближении по  $B$  происходит так же, как и в отсутствие магнитного поля, но на него дополнительно накладывается общая прецессия с угловой частотой

$$(СГС) \quad \omega = \frac{eB}{2mc}; \quad (СИ) \quad \omega = \frac{eB}{2m}. \quad (15.2)$$

Если внешнее поле накладывается плавно, то движение во вращающейся системе координат будет выглядеть точно так же, как и в покоящейся системе до включения поля. Если средний

<sup>1)</sup> См., например, книгу Голдстейна [2]. Ларморская частота равна половине циклотронной частоты для свободных электронов в магнитном поле.

электронный ток вокруг ядра был первоначально равен нулю, то включение магнитного поля приведет к тому, что появится конечный средний ток вокруг ядра. Установившийся ток эквивалентен определенному магнитному моменту, направление которого противоположно направлению внешнего поля.

Ларморова прецессия системы  $Z$  электронов эквивалентна электрическому току, выражение для которого (в электромагнитных единицах) имеет вид

$$\begin{aligned} (\text{СИ}) \quad I &= (\text{Заряд}) \times (\text{Число оборотов в единицу времени}) = \\ &= (-Ze) \left( \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m} \right). \quad (15.3) \end{aligned}$$

Магнитный момент  $\mu$  контура с током равен по определению произведению силы тока на площадь контура. Если контур круговой (с радиусом  $\rho$ ), то его площадь равна  $\pi\rho^2$ . Тогда для  $\mu$  имеем:

$$(\text{СИ}) \quad \mu = -\frac{Ze^2B}{4m} \langle \rho^2 \rangle; \quad (\text{СГС}) \quad \mu = -\frac{Ze^2B}{4mc^2} \langle \rho^2 \rangle, \quad (15.4)$$

где

$$\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \quad (15.5)$$

— средний квадрат расстояния электронов от некоторой оси, проходящей через ядро параллельно полю. Средний квадрат расстояния электронов от ядра есть

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle. \quad (15.6)$$

Если распределение заряда сферически симметрично, то  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$  и

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \rho^2 \rangle. \quad (15.7)$$

Из (15.4) и (15.7), полагая, что число атомов на единицу объема равно  $N$ , сразу получим диамагнитную восприимчивость (на единицу объема):

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle; \quad (15.8)$$

$$(\text{СИ}) \quad \chi = \frac{\mu_0 N\mu}{B} = -\frac{\mu_0 NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle.$$

Это и есть классический результат Ланжевена. Квантовомеханический вывод выражения для  $\chi_{\text{диам}}$  дается в Приложении М.

Задача вычисления диамагнитной восприимчивости изолированного атома сводится к расчету величины  $\langle r^2 \rangle$  для распределения электронов в атоме. Сам характер распределения может быть определен из квантовомеханических соображений. Экспериментальные значения для нейтральных атомов легче всего по-

лучить для инертных газов. Типичные экспериментальные значения молярной восприимчивости (в единицах СГС):

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\chi_M \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$	-1,9	-7,2	-19,4	-28,0	-43,0

В диэлектрических твердых телах диамагнитный вклад ионных остовов приближенно описывается формулой Ланжевена. Определение вклада электронов проводимости гораздо сложнее, в чем легко убедиться из приведенного выше (см. гл. 10) рассмотрения эффекта де Хааза — ван Альфена.

**Диамагнетизм молекул.** При выводе формулы Лармора неявно предполагается, что направление поля совпадает с осью симметрии системы. Для большинства молекул это условие не выполняется, и поэтому необходимо пользоваться общей теорией Ван Флека.

В случае многоатомных молекул, у которых спиновое квантовое число равно нулю, согласно Приложению М для полной молярной восприимчивости имеем:

$$(\text{СГС}) \quad \chi_M = -\frac{N_0 e^2}{6\pi c^2} \sum \langle r^2 \rangle + 2N_0 \sum_s \frac{|\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{E_s - E_0}, \quad (15.9)$$

где  $N_0$  — число Авогадро,  $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$  — матричный элемент  $z$ -компоненты орбитального магнитного момента для основного (0) и возбужденного ( $s$ ) состояний,  $E_s - E_0$  — разность энергий этих состояний. Вещество является диамагнитным или парамагнитным в зависимости от того, какой из членов в правой части (15.9) преобладает. О втором члене в (15.9) принято говорить как о ван-флековском парамагнетизме. Для основного состояния молекулы водорода  $H_2$  расчеты Ван Флека и Франка [3] дали следующие результаты:

$$\chi_M = -4,71 \cdot 10^{-6} + 0,51 \cdot 10^{-6} = -4,20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Экспериментальные значения колеблются в пределах от  $-3,9 \cdot 10^{-6}$  до  $-4,0 \cdot 10^{-6}$ .

## ПАРАМАГНЕТИЗМ

Электронный парамагнетизм (положительный вклад в  $\chi$ ) проявляют следующие классы физических объектов:

а) Атомы, молекулы и дефекты решетки, у которых число электронов нечетное; это связано с тем, что в этих случаях полный спин системы не может быть равен нулю. Примерами таких

систем служат: свободные атомы натрия; газообразная окись азота (NO); органические свободные радикалы, такие как трифенилметил,  $C(C_6H_5)_3$ ;  $F$ -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов.

б) Свободные атомы и ионы с незаполненной внутренней электронной оболочкой: переходные элементы; ионы, изоэлектронные с переходными элементами; редкоземельные металлы и актиниды. Примерами могут служить  $Mn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $U^{4+}$ . Многие из этих ионов обнаруживают парамагнетизм и при объединении в твердом теле, но не всегда.

в) Некоторые соединения с четным числом электронов, включая молекулы кислорода и органические бирадикалы.

г) Металлы.

Мы рассмотрим ниже только классы (б) и (г).

### ФОРМУЛА ЛАНЖЕВЕНА И ЗАКОН КЮРИ

Рассмотрим среду, содержащую  $N$  атомов в единице объема. Пусть каждый атом имеет магнитный момент  $\mu$ . Намагниченность среды возникает в результате ориентирования магнитных моментов под действием внешнего магнитного поля; ориентирующему действию поля препятствует лишь тепловое движение. Энергия  $U$  взаимодействия момента  $\mu$  с внешним магнитным полем  $\mathbf{B}$  описывается скалярным произведением:

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B}. \quad (15.10)$$

Намагниченность при тепловом равновесии вычисляется точно тем же путем, каким мы шли, переходя от (13.46) к (13.49) при выводе формулы Дебая для ориентационной поляризуемости, только надо электрический дипольный момент  $\mathbf{P}$  заменить магнитным  $\mu$ , а электрическое поле  $\mathbf{E}$  — магнитным  $\mathbf{B}$ . Тогда для намагниченности мы получим формулу Ланжевена:

$$M = N\mu L(x), \quad (15.11)$$

где  $x \equiv \mu B/k_B T$ , а  $L(x)$  — функция Ланжевена:

$$L(x) \equiv \text{cth } x - \frac{1}{x}. \quad (15.12)$$

Когда  $x \ll 1$ , то согласно (13.50)  $L(x) \approx x/3$ , и, следовательно, для намагниченности имеем:

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B, \quad (15.13)$$

где  $C$  — постоянная Кюри:

$$C \equiv N\mu^2/3k_B. \quad (15.14)$$

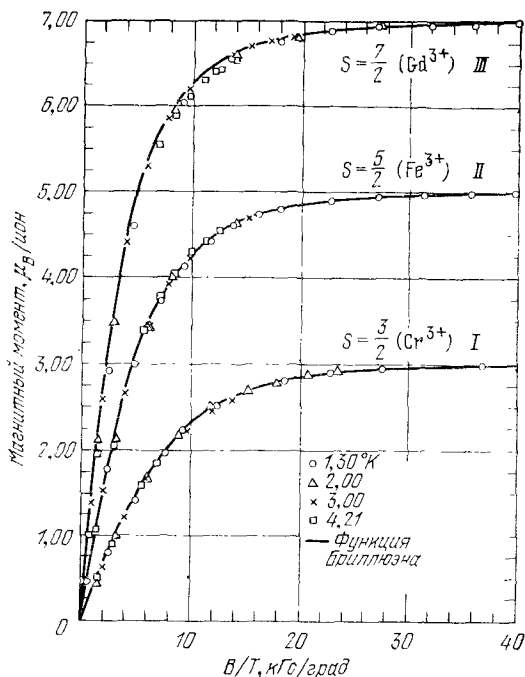


Рис. 15.2. Графики магнитного момента как функции отношения  $B/T$  для сферических образцов; I — хромо-кальневые квасцы, II — железо-аммониевые квасцы, III — сульфат гадолиния (октагидрат). Намагниченность, составляющая 99,5% от насыщения, достигается при 1,3°K в поле 50 кГс. (Из работы Генри [5].)

Результат (15.13) известен под названием закона Кюри и справедлив лишь в предельном случае  $\mu B \ll k_B T$ . Для электрона

$$\mu = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/тесла.}$$

При комнатной температуре в поле напряженностью  $10^4$  Гс мы имеем  $\mu B / k_B T \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ; следовательно, при этих условиях мы уверенно можем приблизительно заменить функцию Ланжевена величиной  $\mu B / 3k_B T$ . При низких температурах наблюдаются эффекты насыщения, как это можно видеть на рис. 15.2.

### КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПАРАМАГНЕТИЗМА

Магнитный момент атома или иона в свободном пространстве выражается формулой

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (15.15)$$

где полный момент количества движения  $\hbar \mathbf{J}$  есть сумма орбитального  $\hbar \mathbf{L}$  и спинового  $\hbar \mathbf{S}$  моментов количества движения. Постоянная  $\gamma$  есть отношение магнитного момента к механическому (т. е. к моменту количества движения). Поэтому величину  $\gamma$

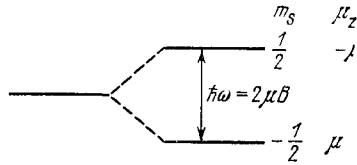


Рис. 15.3. Схема расщепления энергетических уровней для одного электрона с учетом лишь спинового момента количества движения. Магнитное поле  $B$  приложено в направлении, совпадающем с положительной осью  $z$ . Для электрона направление магнитного момента  $\mu$  противоположно направлению спина  $S$ , поэтому  $\mu = -g\mu_B S$ . В низкоэнергетическом состоянии магнитный момент параллелен магнитному полю.

называют *магнетомеханическим отношением* (или *гиромагнитным отношением*).

Для систем электронов величина  $g$  определяется через соотношение (15.15):

$$g\mu_B \equiv -\gamma\hbar. \quad (15.15a)$$

Величину  $g$  называют *g-фактором*, или *фактором спектроскопического расщепления*. Он представляет собой отношение магнитного момента системы, выраженного в магнетонах Бора  $\mu_B$ , к моменту количества движения системы, выраженному в единицах  $\hbar$ . Для электронного спина  $g = 2,0023$ ; обычно полагают  $g = 2,00$ . Для свободного атома, обладающего орбитальным моментом количества движения, для  $g$ -фактора имеем формулу Ландé<sup>1)</sup>:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (15.16)$$

Магнетон Бора  $\mu_B$  выражается формулой

$$(СГС) \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}; \quad (СИ) \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}.$$

Магнетон Бора по величине весьма близок к спиновому магнитному моменту свободного электрона.

Энергетические уровни системы в магнитном поле описываются соотношением

$$E = m_J g \mu_B B, \quad (15.17)$$

где  $m_J$  — азимутальное квантовое число, принимающее значения  $J, J-1, \dots, -J$ . Для свободного спина (орбитального момента нет) имеем  $m_J = \pm 1/2$  и  $g = 2$ , и

$$E = \pm \mu_B B. \quad (15.18)$$

Это расщепление показано на рис. 15.3.

<sup>1)</sup> Вывод формулы Ландé имеется, например, в гл. VI книги Борна [4].



Если система имеет только два энергетических уровня, то для их равновесных относительных населенностей имеем (полагая  $\tau \equiv k_B T$ ):

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu B/\tau)}{\exp(\mu B/\tau) + \exp(-\mu B/\tau)}, \quad (15.19)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu B/\tau)}{\exp(\mu B/\tau) + \exp(-\mu B/\tau)},$$

где  $N_1, N_2$  — населенности верхнего и нижнего уровней,  $N \equiv N_1 + N_2$  — полное число частиц в системе. Зависимость относительных населенностей уровней 1 и 2 от величины  $\mu B/k_B T$  показана на рис. 15.4.

Проекция суммарного магнитного момента частиц, находящихся в верхнем состоянии, на направление магнитного поля равна  $-\mu$ , а частиц в нижнем состоянии — соответственно  $\mu$ . Результирующая намагниченность всех  $N$  атомов (в единице объема), следовательно, равна

$$M = (N_1 - N_2) \mu = N \mu \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N \mu \operatorname{th} x, \quad (15.20)$$

где  $x \equiv \mu B/k_B T$ . Заметим, что функция  $L$  в формуле (15.11) не совпадает с полученной нами в (15.20), где стоит  $\operatorname{th}$ , что является следствием различия между случаем непрерывного изменения ориентации моментов и случаем квантованных (дискретных) ориентаций. Разложения функции в ряд при слабых полях также различны. Действительно, при  $x \ll 1$  имеем:  $\operatorname{th} x \approx x$ , и для намагниченности получим:

$$M \approx N \mu (\mu B/k_B T), \quad (15.21)$$

т. е. зависимость имеет вид закона Кюри. На рис. 15.5а приведены результаты для парамагнитных ионов в соли гадолиния, а на рис. 15.5б — для ядер  $\text{He}^3$  в твердом  $\text{He}^3$ .

В магнитном поле атом с моментом количества движения, описываемым квантовым числом  $J$ , имеет  $2J + 1$  эквидистантных

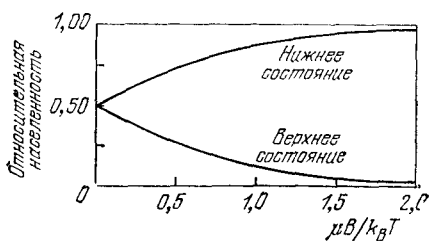


Рис. 15.4. Населенности верхнего и нижнего уровней двухуровневой системы в состоянии теплового равновесия при температуре  $T$  в магнитном поле  $B$ . Величина магнитного момента пропорциональна разности ординат кривых.

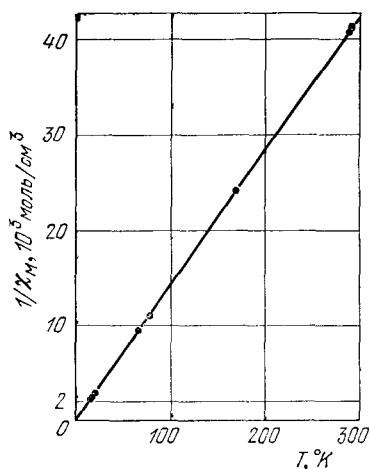


Рис. 15.5а. Температурная зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi$  для соли гадолиния  $Gd(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ . График имеет вид прямой, т.е. отвечает закону Кюри. (Из работы Джексона и Камерлинг-Опнеса [6].)

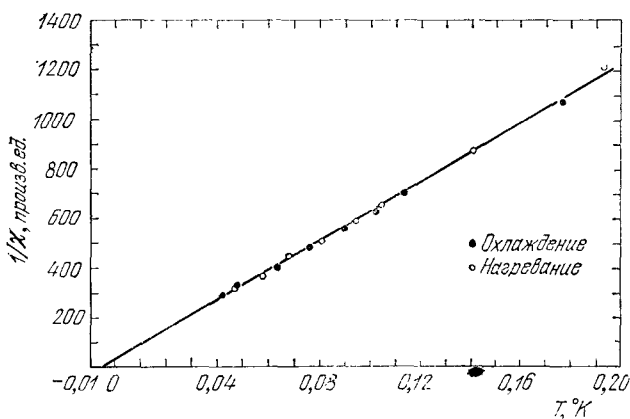


Рис. 15.5б. Температурная зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi$  для твердого  $He^3$  (молярный объем равен  $23,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ). Магнитная восприимчивость обусловлена ядрами  $He^3$ . (Из работы Пайпса и Фербенкса [7].)

энергетических уровня. Для намагниченности в этом случае имеем:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), \quad x \equiv gJ\mu_B B/k_B T, \quad (15.22)$$

где  $B_J$  — функция Бриллюэна, определяемая выражением:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x}{2J}. \quad (15.23)$$

Формула (15.20) является частным случаем формулы (15.22) при  $J = 1/2$ . При  $x \ll 1$

$$\text{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots, \quad (15.24)$$

и для восприимчивости  $M/B$  из (15.23) и (15.24) таким образом получим:

$$\frac{M}{B} \approx \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B}{3k_B T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (15.25)$$

Здесь  $p$  — эффективное число магнетонов Бора, определяемое выражением:

$$p \equiv g[J(J+1)]^{1/2}. \quad (15.26)$$

**Ионы редкоземельных элементов.** Ионы редкоземельных элементов весьма близки по своим химическим свойствам; химическое разделение этих элементов и получение их в сколько-нибудь чистом виде было достигнуто лишь много времени спустя после их открытия. Их магнитные свойства поразительны: с одной стороны, ионы изменяются закономерно; с другой стороны, в их свойствах есть сложности (по-видимому, объяснимые). Химические свойства трехвалентных ионов сходны, поскольку их внешние электронные оболочки идентичны — имеют конфигурацию  $5s^2 5p^6$ , подобную той, которую имеет нейтральный атом ксенона. В лантане, после которого как раз и начинаются элементы группы редких земель, оболочка  $4f$  пуста; у церия в  $4f$ -оболочке имеется один электрон; далее число  $4f$ -электронов последовательно возрастает у каждого следующего элемента группы вплоть до иттербия, имеющего в  $4f$ -оболочке 13 электронов, и лютеция с 14 электронами в заполненной  $4f$ -оболочке (см. табл. 15.1).

Радиусы трехвалентных ионов по мере перехода от одного элемента группы к другому плавно сокращаются от 1,11 Å у церия до 0,94 Å у иттербия. Это и есть знаменитое «лантаноидное сжатие».

Отличие магнитных свойств данного иона группы от другого обусловлено числом  $4f$ -электронов и, таким образом, скрыто в особенностях внутренней электронной оболочки, радиус которой порядка лишь 0,3 Å. Даже в металлическом состоянии  $4f$ -оболочка сохраняет свою целостность и свои атомные свойства! Ни одна иная группа элементов периодической системы не является столь интересной.

Приведенное выше рассмотрение относилось к атомам, имеющим основное состояние, вырожденное с кратностью  $2J + 1$ , а вырождение снималось магнитным полем. При этом мы пренебрегали влиянием всех более высоких уровней энергии системы. Эти предположения, по-видимому, выполняются для ионов многих редкоземельных элементов (см. табл. 15.1). Приведенные в этой таблице вычисленные значения  $p$  (эффективного числа магнетонов Бора) получены для значений  $g$ , определяемых формулой Ланде (15.16), и для основного состояния, предсказываемого теорией спектральных термов Хунда.

**Эффективное число магнетонов Бора  $p$  для трехвалентных ионов группы лантаноидов**

(при температуре, близкой к комнатной)

Ион	Конфигурация	Основной уровень	$p$ (вычисл.)	$p$ (эксп.)	Ион	Конфигурация	Основной уровень	$p$ (вычисл.)	$p$ (эксп.)
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2,54	2,4	Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9,72	9,5
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3,58	3,5	Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10,63	10,6
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3,62	3,5	Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10,60	10,4
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2,68	—	Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9,59	9,5
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0,84	1,5	Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7,57	7,3
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	3,4	Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4,54	4,5
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> ρ <sup>6</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7,94	8,0					

Для вычисления  $p$  использовалась формула  $p = g \{J(J+1)\}^{1/2}$ . Экспериментальные значения округлены.

Расхождение между экспериментальными значениями  $p$  и вычисленными на основе указанных предположений особенно заметно для ионов Eu<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>. Для этих ионов необходимо учитывать влияние высших уровней мультиплета  $L \rightarrow S^1$ , поскольку энергетические расстояния между последовательными уровнями мультиплета невелики по сравнению с  $k_B T$  при комнатной температуре.

Полное выражение для восприимчивости может оказаться весьма сложным, если учитывать высшие энергетические уровни. В Приложении М мы все же обсудим два предельных случая, когда расщепление много меньше или много больше, чем  $k_B T$ . Уровни, энергии которых относительно основного состояния много больше  $k_B T$ , могут давать вклад в ван-Флековскую восприимчивость [см. формулу (15.9)], не зависящую от температуры в соответствующей области температур.

**Правила Хунда.** Правила Хунда в применении к электронным данной электронной оболочке определяют характер заполнения электронами энергетических уровней и утверждают, что для основного состояния должны выполняться следующие требования:

1. Максимальное значение полного спина  $S$  должно согласовываться с принципом Паули.

<sup>1</sup>) Мультиплет есть система уровней различных  $J$ , образующаяся при данных  $L$  и  $S$ . Уровни мультиплета расщепляются при наличии спин-орбитального взаимодействия.

2. Максимальное значение орбитального момента количества движения  $L$  (орбитального углового момента) согласуется со значением  $S$ .

3. Значение полного момента количества движения  $J$  (полного углового момента) равно  $|L - S|$ , если оболочка заполнена электронами менее чем наполовину, и  $L + S$ , если оболочка заполнена электронами более чем наполовину. (Когда в оболочке заполнена ровно половина мест, применение первого правила приводит к  $L = 0$  и, следовательно, к равенству  $J = S$ .)

В основе первого правила Хунда лежит принцип Паули и кулоновское отталкивание между электронами. Принцип Паули не допускает, чтобы в одном и том же месте в данный момент времени оказались два электрона с одинаковыми направлениями спинов. Таким образом, электроны с одним и тем же направлением спина разделены в пространстве, и при этом разделены значительно по сравнению с электронами противоположных направлений спина. Вследствие кулоновского взаимодействия энергия электронов с одинаковыми направлениями спина понижается; точнее говоря, средняя потенциальная энергия (будучи положительной) для параллельных спинов меньше, чем для антипараллельных.

Хорошим примером может служить ион  $Mn^{2+}$ . У этого иона в  $3d$ -оболочке имеется пять электронов, следовательно, она заполнена наполовину. Спины этих электронов все могут быть параллельными (однонаправленными), если электроны занимают различные состояния, т. е. если имеется точно пять различных разрешенных состояний, характеризующихся орбитальными квантовыми числами  $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$ . Каждое из этих состояний может быть занято одним электроном. В этом случае надо ожидать, что полный спин  $S = 5/2$ , а поскольку  $\sum m_L = 0$ , то единственно возможное значение для  $L$  — это значение  $L = 0$ , что и наблюдается на опыте.

Второе правило Хунда дает наилучший подход для модельных расчетов. Например, Полинг и Уилсон проводят в своей книге [8] расчет спектральных термов, связанных с конфигурацией  $p^2$ . Третье правило Хунда есть следствие знака спин-орбитального взаимодействия. Для отдельного электрона энергия является наименьшей, когда его спин антипараллелен направлению орбитального момента количества движения. Однако пары с квантовыми числами  $m_L, m_S$ , отвечающие наименьшей энергии, по мере заполнения оболочки электронами постепенно исчерпываются; согласно принципу Паули, когда оболочка заполнена более чем наполовину, состояние наименьшей энергии с необходимостью имеет спиновый момент, антипараллельный орбитальному.

Рассмотрим два примера применения правил Хунда.

Ион  $Ce^{3+}$  имеет один  $f$ -электрон; для  $f$ -электрона  $l = 3, s = 1/2$ . Поскольку  $f$ -оболочка в данном случае заполнена

значительно менее, чем наполовину, значение  $J$ , согласно описанному правилу, равно  $|L - S| = L - 1/2 = 5/2$ .

Ион  $\text{Pr}^{3+}$  имеет два  $f$ -электрона; одно из правил подсказывает нам, что в этом случае спины следует складывать (они параллельны), и поэтому  $S = 1$ . Оба  $f$ -электрона не могут иметь  $m_l = 3$ , поскольку в этом случае мы приходим в противоречие с принципом Паули, и, следовательно, максимальное значение  $L$ , совместимое с принципом Паули, равно не 6, а 5. Тогда для  $J$  имеем:  $|L - S| = 5 - 1 = 4$ .

**Ионы группы железа.** В табл. 15.2 приведены экспериментальные значения эффективного числа магнетонов Бора для солей переходных элементов группы железа. Эти значения плохо согласуются со значениями, предсказываемыми формулой (15.26). Однако они часто оказываются в хорошем соответствии со значениями, предсказываемыми формулой  $p = 2[S(S + 1)]^{1/2}$ , отвечающей случаю, когда орбитальный момент как бы вовсе отсутствует. Именно об этой ситуации идет речь, когда говорят о «замораживании» орбитальных моментов.

**Расщепление уровней внутрикристаллическим полем.** Различие в поведении солей элементов группы редкоземельных элементов и группы железа связано в основном с тем, что  $4f$ -оболочка, обуславливающая парамагнетизм ионов редкоземельных элементов, лежит глубоко внутри электронного облака иона, под  $5s$ - и  $5p$ -оболочками, тогда как в группе железа  $3d$ -оболочка, обуславливающая парамагнетизм ионов этой группы, является практически внешней. Электроны  $3d$ -оболочки испытывают

ТАБЛИЦА 15.2

Эффективное число магнетонов Бора для ионов группы железа

Ион	Конфигурация	Основной уровень	$p$ (вычисл.) = = $g [J(J + 1)]^{1/2}$	$p$ (вычисл.) = = $2 [S(S + 1)]^{1/2}$	$p$ (эксп.)
$\text{Ti}^{3+}$ , $\text{V}^{4+}$	$3d^1$	$2D_{3/2}$	1,55	1,73	1,8
$\text{V}^{3+}$	$3d^2$	$3F_2$	1,63	2,83	2,8
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{V}^{2+}$	$3d^3$	$4F_{3/2}$	0,77	3,87	3,8
$\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$	$3d^4$	$5D_0$	0	4,90	4,9
$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	$3d^5$	$6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
$\text{Fe}^{2+}$	$3d^6$	$5D_4$	6,70	4,90	5,4
$\text{Co}^{2+}$	$3d^7$	$4F_{3/2}$	6,63	3,87	4,8
$\text{Ni}^{2+}$	$3d^8$	$3F_4$	5,59	2,83	3,2
$\text{Cu}^{2+}$	$3d^9$	$2D_{5/2}$	3,55	1,73	1,9

Для  $p$  (эксп.) приведены наиболее характерные значения.

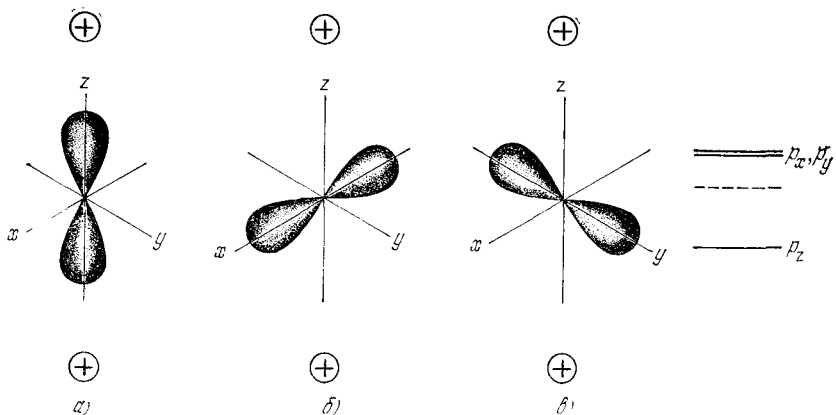


Рис. 15.6. Пусть атом с орбитальным моментом  $L = 1$  находится в одноосном внутрикристаллическом поле, создаваемом двумя положительными ионами, расположенными на оси  $z$ . В свободном атоме состояния  $m_L = \pm 1, 0$  имеют одинаковую энергию, т. е. вырождены. В кристалле атом, если его электронные облака вытянуты по направлению к положительным ионам (как на схеме *а*), имеет энергию меньшую, чем в случае, когда электронные облака вытянуты вдоль оси  $x$  (как на схеме *б*) или вдоль оси  $y$  (как на схеме *в*), т. е. их оси ориентированы перпендикулярно к оси  $z$ . Волновые функции, которые описывают эти распределения электронной плотности, имеют вид  $zj(r)$ ,  $xj(r)$ ,  $yj(r)$ ; их называют соответственно  $p_z$ ,  $p_x$  и  $p_y$ -орбиталями. В аксиально-симметричном поле, как легко заметить,  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали являются вырожденными. Энергетические уровни атома в электрическом поле условно показаны на схеме *г*; пунктирной линией показан уровень свободного атома. Если электрическое поле не обладает аксиальной симметрией, то все три состояния будут иметь различные энергии.

сильное воздействие электрического поля, создаваемого соседними ионами. Это неоднородное электрическое поле называется *внутрикристаллическим полем*.

Взаимодействие парамагнитных ионов с внутрикристаллическим полем имеет следствием два существенных эффекта: 1) связь векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  в значительной мере разрушается, и поэтому состояния уже нельзя классифицировать с помощью соответствующих значений  $J$ ; 2)  $2L + 1$  подуровней, отвечавших данному  $L$  и вырожденных в свободном атоме, теперь могут испытывать расщепление во внутрикристаллическом поле (см. рис. 15.6). Это расщепление уменьшает вклад в магнитный момент, обусловленный орбитальным движением.

**«Замораживание» орбитальных моментов.** В электрическом поле, создаваемом фиксированным точечным зарядом, например ядром, плоскость классической орбиты фиксирована в пространстве и поэтому все компоненты орбитального момента количества движения  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  — постоянные величины. В квантовой теории только одна из этих компонент (обычно берут  $L_z$ )

и квадрат полного орбитального момента ( $L^2$ ) остаются постоянными в центральном поле. В том случае, если поле не центральное, плоскость орбиты будет перемещаться; компоненты момента количества движения уже не будут оставаться постоянными и могут в среднем обращаться в нуль. Как детально показано в Приложении М, в кристалле компонента  $L_z$  не будет оставаться постоянной движения, хотя величину  $L^2$  в хорошем приближении можно продолжать считать постоянной. Когда компонента  $L_z$  в среднем близка к нулю, говорят о *замораживании* орбитального момента количества движения.

Магнитный момент любого квантового состояния определяется как среднее значение оператора магнитного момента, т. е. оператора  $\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ . В магнитном поле, направленном по оси  $z$ , вклад орбитального движения в магнитный момент пропорционален квантовому среднему значению величины  $L_z$ , и если «заморожен» механический момент, то «заморожен» и магнитный.

Если учесть спин-орбитальное взаимодействие и рассматривать связанную с ним энергию как дополнительное возмущение в системе, то спиновый момент может «потянуть за собой» часть орбитального момента (того же направления). Если при этом еще и взаимодействие такого знака, что благоприятствует параллельной ориентации спинового и орбитального моментов, то полный магнитный момент окажется больше, чем чисто спиновый магнитный момент, и величина  $g$  будет больше 2. Экспериментальные результаты подтверждают следствия, вытекающие из предположений о том или ином знаке спин-орбитального взаимодействия, а именно, оказывается, что  $g > 2$ , когда  $3d$ -оболочка заполнена более чем наполовину,  $g = 2$ , когда  $3d$ -оболочка заполнена точно наполовину, и  $g < 2$ , когда  $3d$ -оболочка заполнена менее чем наполовину.

**Ядерный парамагнетизм.** Магнитные моменты ядер значительно меньше, чем магнитный момент электрона; количественно это соотношение описывается фактором, по порядку величины равным отношению масс:  $m/M_p \sim 10^{-3}$ , где  $m$  — масса электрона, а  $M_p$  — масса протона. Согласно формуле (15.14) парамагнитная восприимчивость системы ядер будет в  $\sim 10^6$  раз меньше, чем восприимчивость системы из того же числа частиц, обладающих электронным парамагнетизмом. Магнитная восприимчивость твердого водорода, который является диамагнетиком, если рассматривать лишь его электронную подсистему, обладает ядерным (в данном случае протонным) парамагнетизмом. Это подтвердили измерения при очень низких температурах, проведенные Лазаревым и Шубниковым [9] (см. также работу Эванса [10]). Ядерный магнетизм рассматривается в гл. 17.



## ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАЗМАГНИЧИВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СОЛЕЙ

Первым методом достижения температур ниже  $1^\circ\text{K}$  был метод адиабатического размагничивания<sup>1)</sup>. Этот метод дает возможность понизить температуру до  $10^{-3}^\circ\text{K}$  и даже ниже. В основе метода лежит тот факт, что при фиксированной температуре энтропия системы магнитных моментов уменьшается при помещении системы в магнитное поле. (Энтропия есть мера упорядочения в любой системе: чем меньше степень упорядочения в системе, тем больше ее энтропия.) В магнитном поле моменты будут частично выстраиваться вдоль направления поля (упорядочиваться) и, следовательно, энтропия уменьшится, т. е. энтропию такой системы можно понизить включением поля. Энтропия будет уменьшаться также при понижении температуры, поскольку снижается разупорядочивающее действие теплового движения и доля параллельных моментов будет больше.

Если затем выключить магнитное поле, приняв меры к тому, чтобы энтропия спиновой системы не изменилась, то степень упорядочения в спиновой системе будет соответствовать температуре более низкой, чем при той же степени порядка в присутствии поля. При адиабатическом размагничивании образца энтропия может «перетекать» в спиновую подсистему кристалла только из подсистемы решетки, т. е. из системы колебаний решетки (см. рис. 15.7). При рассматриваемых нами температурах энтропия колебаний решетки обычно пренебрежимо мала и поэтому энтропия спиновой системы будет при адиабатическом размагничивании образца оставаться практически постоянной.

Магнитное охлаждение — однократная операция, т. е. она не применима в циклическом режиме.

Найдем прежде всего выражение для энтропии спиновой системы  $N$  ионов (пусть величина спина каждого иона равна  $S$ ) при температуре, достаточно большой для того, чтобы считать систему полностью неупорядоченной. Иначе говоря, предполагается, что температура  $T$  много больше некоторой температуры  $\Delta$ , которая характеризует энергию взаимодействия ( $E_{\text{int}} \equiv k_B \Delta$ ); взаимодействие это таково, что стремится ориентировать спины преимущественно в одном направлении. Некоторые типы такого рода взаимодействий будут рассмотрены в гл. 17. Согласно определению энтропии  $\sigma$  системы, имеющей  $G$  допустимых

---

<sup>1)</sup> Идея этого метода была независимо выдвинута Дебаем [11] и Джоном [12]. Для многих целей, связанных с необходимостью получения сверхнизких температур, этот метод был вытеснен другим методом, а именно методом охлаждения при помощи смеси  $\text{He}^3 - \text{He}^4$ , который осуществляется в непрерывном цикле. Атомы  $\text{He}^3$  при растворении в жидком  $\text{He}^4$  играют роль атомов газа, и эффект охлаждения возникает вследствие своего рода «испарения»  $\text{He}^3$ . Литература по этому вопросу имеется в статье Уитли [13].

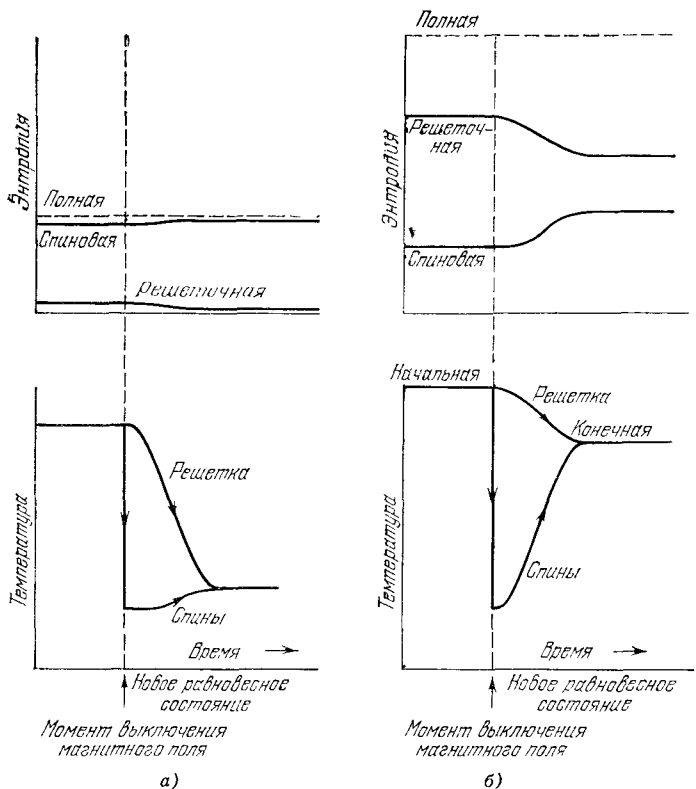


Рис. 15.7. При адиабатическом размагничивании полная энтропия образца остается постоянной, но в случае *а* процесс размагничивания ведет к охлаждению, а в случае *б* — нет. В случае *а* начальная энтропия кристаллической решетки мала по сравнению с энтропией спиновой системы, тогда как в случае *б* начальная энтропия кристаллической решетки велика, и если бы мы захотели выключением поля понизить температуру спиновой системы, то возможное охлаждение за счет решетки оказалось бы очень малым.

состояний, запишем выражение

$$\sigma = k_B \ln G. \quad (15.27)$$

При температуре столь высокой, что все  $2S + 1$  состояний каждого иона можно считать заселенными приблизительно одинаково,  $G$  есть число способов распределения  $N$  спинов по  $2S + 1$  состояниям. Итак,

$$G = (2S + 1)^N; \quad (15.28)$$

следовательно, для энтропии спиновой системы  $\sigma_S$  получим:

$$\sigma_S = k_B \ln (2S + 1)^N = N k_B \ln (2S + 1). \quad (15.29)$$

При включении магнитного поля энтропия спиновой системы должна уменьшиться. Поле перераспределит  $2S + 1$  уровней

энергии так, что нижние уровни станут для заселения более предпочтительными.

Последовательные этапы процесса охлаждения показаны на рис. 15.8. Магнитное поле включается при температуре  $T_1$ , когда образец находится в хорошем тепловом контакте со своим окружением, и поэтому переход из состояния  $a$  в  $b$  происходит изотермически. Затем образец помещается в теплоизолирующую оболочку ( $\Delta\sigma = 0$ ) и поле выключается. При постоянной энтропии образец переходит из состояния  $b$  в состояние  $c$ . В конечном итоге его температура становится равной  $T_2$ . Тепловой контакт

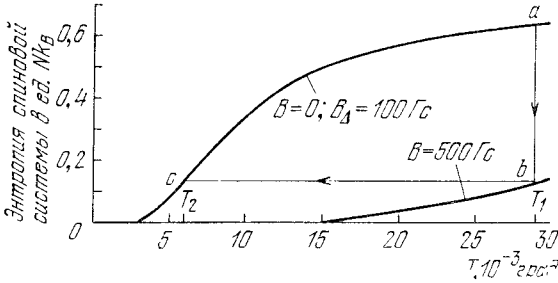


Рис. 15.8. Температурная зависимость энтропии системы спинов ( $S = 1/2$ ) в предположении, что внутреннее эффективное магнитное поле  $B_{\Delta} = 100$  Гс. Образец изотермически намагничивается (вдоль кривой  $ab$ ), а затем для него создается тепловая изоляция. При выключении внешнего магнитного поля состояние образца изменяется: он переходит из  $b$  в  $c$ . Чтобы сохранить масштабы диаграммы в обозримых пределах, начальная температура  $T_1$  дана меньшей, чем обычно используемая в опыте (то же относится и к внешнему магнитному полю).

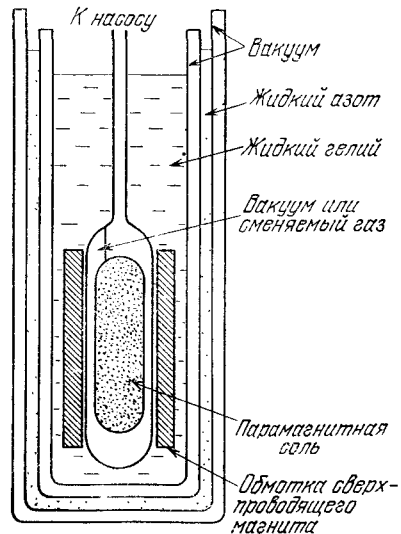


Рис. 15.9. Схема установки для магнитного охлаждения. (Из книги Земанского [14].)

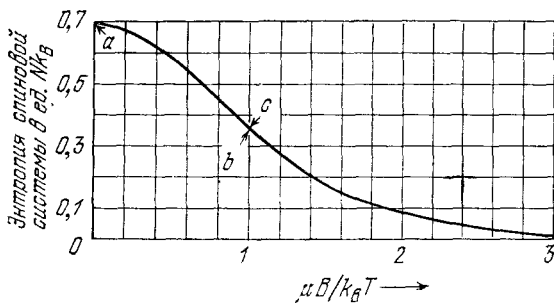


Рис. 15.10. Энтропия системы спинов ( $S = 1/2$ ) как функция отношения  $\mu B/k_B T$ . В реальных экспериментальных условиях начальная температура образца порядка  $1^\circ\text{K}$ , а внутреннее эффективное магнитное поле  $B_\Delta$  порядка  $100$  Гс. Тогда  $\mu_B B_\Delta/k_B T_1 \approx 10^{-18}/10^{-16} \approx 10^{-2}$ , и состояние образца отвечает точке  $a$  схемы. При изотермическом намагничивании образца в поле напряженностью  $10$  кГс отношение  $\mu_B B/k_B T_1 \approx 1$  и образец находится в состоянии, отвечающем точке  $b$ . (Предполагается, что полная энтропия решетки много меньше, чем величина, на которую уменьшилась энтропия спиновой системы.) Если теперь выключить внешнее магнитное поле, то величина энтропии останется той же и отношение  $\mu_B B/k_B T$  должно остаться тем же, т. е. порядка единицы, что, однако, соответствует уже иной температуре  $T_2 \approx 0,01^\circ\text{K}$  (состояние, отвечающее точке  $c$ ).

при температуре  $T_1$  обеспечивается помещением образца в газообразный гелий, а теплоизоляция создается включением откачки газа.

*Пример.* Рассмотрим единицу объема кристалла, содержащую  $N$  незапаренных электронов (спин  $1/2$ , магнитный момент  $\mu$ ). Пусть теплоемкость решетки изменяется по закону  $C_{\text{lat}} = AT^3$ , где  $A$  — постоянный коэффициент. Для энтропии решетки  $\sigma_{\text{lat}}$  имеем:

$$\sigma_{\text{lat}} = \int_0^T \frac{C_{\text{lat}} dT}{T} = AT^3. \quad (15.30)$$

Энтропию спиновой системы после включения магнитного поля  $B$  найти легко. Функция распределения спинов (отнесенная к одному спину) имеет вид:

$$Z = e^{-\beta\delta} + e^{\beta\delta} \equiv 2 \operatorname{ch} \beta\delta, \quad (15.31)$$

где  $\beta \equiv 1/k_B T$ ,  $\delta \equiv \mu B$ . Свободная энергия  $N$  спинов ( $S = 1/2$ ) такова:

$$F_S = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \ln (2 \operatorname{ch} \beta\delta), \quad (15.32)$$

а энтропия спиновой системы  $\sigma_S$  по определению есть производная свободной энергии по температуре (при постоянном поле  $B$ ):

$$\sigma_S = -\left(\frac{\partial F_S}{\partial T}\right)_B = Nk_B [\ln (2 \operatorname{ch} \beta\delta) - \beta\delta \operatorname{th} \beta\delta]. \quad (15.33)$$

График этой функции (в зависимости от  $\mu B/k_B T$ ) приведен на рис. 15.10.

Постоянный коэффициент  $A$  в формуле (15.30) для энтропии решетки, как мы знаем из гл. 6, может быть для типичных твердых тел порядка  $10^{-6} N_a k_B \text{ эрг/град}^4$ . Здесь  $N_a$  — число атомов, которое может в  $10$ – $100$  раз

превышать число спинов в парамагнетике. Это зависит от химического состава кристалла и степени разбавления (в смешанных твердых системах). Если мы сравним энтропию  $\sigma_{\text{ат}}$  при  $1^\circ\text{K}$  с энтропией спиновой системы  $\sigma_s$ , то увидим, что при этой температуре и ниже ее энтропия решетки пренебрежимо мала по сравнению с энтропией спиновой системы. Именно с такой ситуацией мы обычно сталкиваемся на практике, при условии, что начальная температура не слишком высока. Если же исходная энтропия решетки больше, чем энтропия спиновой системы, то охлаждение при размагничивании будет ничтожным.

На рис. 15.10 показан случай, когда начальная температура  $T_1 = 1^\circ\text{K}$ , а  $B = 10$  кГс; образец охлаждается до температуры  $0,01^\circ\text{K}$ . Предел, до которого можно понизить температуру образца, используя метод адиабатического размагничивания, ограничивается «собственным» *расщеплением спиновых энергетических уровней в нулевом поле*, т. е. расщеплением, которое имеет место в отсутствие внешнего магнитного поля. Расщепление в нулевом поле может быть вызвано электростатическим взаимодействием данного иона с другими ионами кристалла, взаимодействием между магнитными моментами ионов или, наконец, взаимодействием ядерных моментов. В случае, показанном на рис. 15.10, расщепление спиновых уровней в нулевом поле считается обусловленным некоторым эквивалентным внутренним магнитным полем (эффективным локальным полем  $B_{\Delta}$ ), напряженность которого принята равной 100 Гс. В случае, показанном на рис. 15.8, такое расщепление в нулевом поле уменьшает энтропию в точках  $a$  и  $c$  сильнее, чем меньшие расщепления, вызываемые внешним полем; в результате конечная температура оказывается не столь низкой, как была бы в отсутствие  $B_{\Delta}$ .

**Ядерное размагничивание.** Результаты данного выше рассмотрения вопроса об охлаждении методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей можно резюмировать следующим образом. Если исходить из рис. 15.10, то конечная достигаемая температура  $T_2$  определяется соотношением  $B/T_1 = B_{\Delta}/T_2$ , т. е.

$$T_2 = T_1 (B_{\Delta}/B), \quad (15.34)$$

где  $B_{\Delta}$  — эффективное локальное поле, соответствующее фактическому расщеплению в нулевом поле, а  $T_1$  — начальная температура. Поскольку ядерные магнитные моменты по величине значительно меньше электронных магнитных моментов, то и энергия взаимодействия ядерных магнитных моментов много меньше энергии взаимодействия электронных магнитных моментов. Можно ожидать, что мы достигнем при охлаждении в 100 раз более низкой температуры, если вместо электронного парамагнетика воспользуемся ядерным.

В экспериментах по охлаждению с использованием ядерного парамагнетизма на «ядерном этапе» начальная температура  $T_1$  должна быть ниже, чем начальная температура в эксперименте по охлаждению с использованием электронного парамагнетизма. Если начнем с поля  $B = 50$  кГс и  $T_1 = 0,01^\circ\text{K}$ , то отношение  $\mu B/k_B T_1 \approx 0,5$  и уменьшение энтропии при намагничивании будет составлять более 10% от максимальной энтропии спиновой системы. Этого достаточно, чтобы «сломить сопротивление»

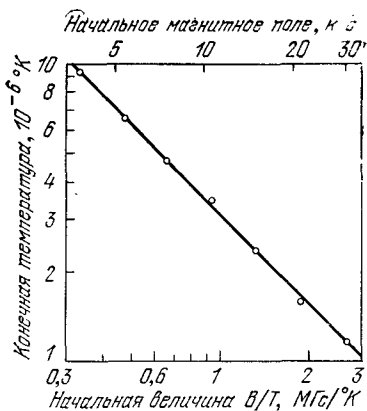


Рис. 15.11. Размагничивание системы ядер меди в металлической меди от начальной температуры  $0,012^\circ\text{K}$  при различных полях. (Из работы Хобдена и Курти [18].)

решетки<sup>1)</sup> и сделать соотношение (15.34) применимым к данному случаю; легко оценить из (15.34), какова будет конечная температура  $T_2$ : мы получим  $T_2 \approx 10^{-7}^\circ\text{K}$ .

Первые эксперименты по охлаждению с использованием ядерного парамагнетизма были поставлены Курти и др. [15—18] с ядрами меди в металлической меди. Первым этапом процесса была температура  $0,02^\circ\text{K}$ , достигнутая предварительно методом электронно-спинового охлаждения. Наиболее низкая достигнутая температура составила  $1,2 \cdot 10^{-6}^\circ\text{K}$ . Результаты на рис. 15.11 хорошо «ложатся» на прямую (в логарифмическом масштабе), отвечающую графическому представлению соотношения (15.34) в виде  $T_2 = T_1(3,1/B)$ , где поле  $B$  выражено в гауссах и соответственно  $B_\lambda = 3,1$  Гс. Поле  $B_\lambda = 3,1$  Гс есть эффективное поле взаимодействия магнитных моментов ядер Си.

Причина, по которой ядерная система выбрана именно в металле, а не в диэлектрике, состоит в том, что электроны проводимости обеспечивают быстрый тепловой контакт системы решеточных колебаний с системой магнитных моментов ядер при температуре, соответствующей первому этапу процесса.

### ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

«На основе этой статистики мы собираемся попытаться показать, как установленный факт диамагнетизма или лишь слабого парамагнетизма большинства металлов может быть согласован с наличием у электронов магнитного момента».

В. Паули, 1927 г.

Известно, что классическая теория свободных электронов не может дать удовлетворительного описания парамагнитной восприимчивости электронов проводимости в металле. Каждый

<sup>1)</sup> Если применяется система ядер в металле, то следует учитывать еще энтропию электронов проводимости.

электрон обладает магнитным моментом, равным одному магнетону Бора  $\mu_B$ . Можно было бы ожидать, что электроны проводимости дадут в намагниченность металла парамагнитный вклад, описываемый законом Кюри (15.25), т. е.

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B. \quad (15.35)$$

Однако наблюдения показывают, что восприимчивость большинства нормальных неферромагнитных металлов *не зависит от температуры*, а величина ее может составлять лишь 1/100 от значения, предсказываемого формулой (15.35) для комнатной температуры.

Паули [19] показал, что правильные результаты теория дает, если учесть, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми — Дирака (см. гл. 7). Здесь же мы сначала дадим качественное объяснение. Из формулы (15.21) следует, что вероятность параллельной полю  $B$  ориентации атомного спина превышает вероятность антипараллельной ориентации примерно в  $\mu_B/k_B T$  раз. Если у нас  $N$  атомов (в единице объема), то их суммарный вклад в намагниченность равен примерно  $N\mu^2 B/k_B T$ , т. е. при таком подходе мы опять-таки получаем стандартный результат классической теории. Однако для большинства электронов проводимости в металле вероятность того, что спиновый момент при включении внешнего поля повернется в направлении поля, равна нулю, поскольку состояния ниже уровня Ферми со спином вдоль поля в подавляющем числе уже заняты. Только у небольшой части электронов с энергиями порядка  $k_B T$ , находящихся в верхней части фермиевского распределения, спины имеют шанс повернуться в направлении поля, и таким образом лишь доля  $T/T_F$  от общего числа электронов дает вклад в восприимчивость. Следовательно,

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2}{k_B T_F} B;$$

отсюда видно, что эта восприимчивость не зависит от температуры, а численная оценка полученного отношения дает значение наблюдаемого порядка величины.

Вычислим теперь более строго выражение для парамагнитной восприимчивости свободного электронного газа при  $T \ll T_F$ . Будем следовать методу расчета, наглядно иллюстрируемому схемой на рис. 15.12, *a*. Другой способ вывода этого результата является предметом задачи 15.8.

Для концентрации электронов с магнитным моментом, параллельным магнитному полю, имеем:

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu B}^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon + \mu B) \approx \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu B \mathcal{D}(\epsilon_F); \quad (15.36)$$

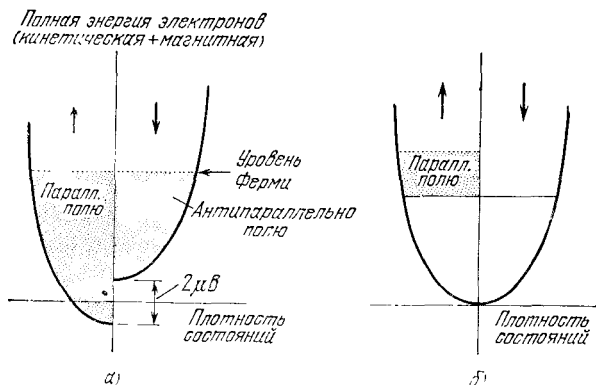


Рис. 15.12. Электронный парамагнетизм Паули при  $0^\circ\text{K}$ . Заштрихованная область на схеме *a* описывает занятые уровни. Числа электронов в подзонах со спинами, направленными «вверх» (левая область) и «вниз» (правая область), определяются тем, что наивысший занятый уровень (для обеих областей) есть уровень Ферми. Химический потенциал (энергия, отвечающая уровню Ферми) электрона со спином, направленным вверх, равен химическому потенциалу электрона со спином, направленным вниз. На схеме *b* показан избыток спинов, направленных вверх, что вызвано действием внешнего магнитного поля.

$f(\epsilon)$  — функция распределения Ферми — Дирака, а  $1/2\mathcal{D}(\epsilon + \mu B)$  — функция плотности состояний спинов одинаковой ориентации; для спинов противоположной ориентации имеем сдвиг по энергиям на  $-\mu B$ . (Советуем читателю изобразить графически подынтегральную функцию в выражениях для  $N_+$  и  $N_-$ .) Знак приближенного равенства в (15.36) отвечает естественному предположению:  $k_B T \ll \epsilon_F$ . Соответственно для концентрации электронов с магнитным моментом, антипараллельным полю  $B$ , имеем:

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{\mu B}^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon - \mu B) = \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) - \frac{1}{2} \mu B \mathcal{D}(\epsilon_F). \quad (15.37)$$

Намагниченность, по определению, равна разности  $N_+ - N_-$ , умноженной на магнитный момент  $\mu$ :

$$M = \mu (N_+ - N_-), \quad (15.38)$$

и, следовательно, получим:

$$M \approx \mu^2 \mathcal{D}(\epsilon_F) B = \frac{3N\mu^2}{2k_B T_F} B, \quad (15.39)$$

где для  $\mathcal{D}(\epsilon_F)$  использовано выражение

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) = 3N/2\epsilon_F = 3N/2k_B T_F$$



из гл. 7. Результат (15.39) и есть выражение для *паулиевской спиновой намагниченности* электронов проводимости.

При выводе выражения для парамагнитной восприимчивости мы предполагали, что на пространственное перемещение электронов магнитное поле не влияет. В гл. 10 мы видели, что магнитное поле изменяет волновые функции электронов. Ландау [20] показал, что для свободных электронов это обстоятельство приводит к возникновению диамагнитного момента, составляющего  $-1/3$  от парамагнитного. Следовательно, полная намагниченность свободного электронного газа

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B. \quad (15.40)$$

До того как сопоставить величину (15.40) с наблюдаемыми значениями восприимчивости, следует еще учесть диамагнетизм

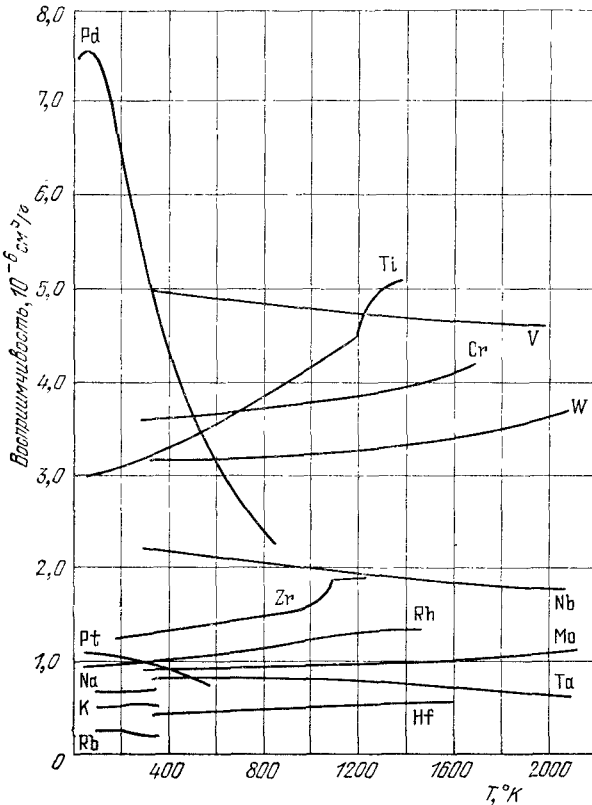


Рис. 15.13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости металлов. (С. J. Kriessman.)

ионных остовов, эффекты, связанные с энергетической зонной структурой, и спин-спиновое взаимодействие. В металлическом натрии эффекты взаимодействия приводят к увеличению спиновой восприимчивости примерно на 75%. С соответствующими детальными расчетами можно познакомиться по работе Сильверстейна [21], где также проведено сравнение результатов с экспериментальными данными для щелочных металлов. Об измерениях спиновой восприимчивости натрия см. работу Шумахера и Весо [22].

Магнитная восприимчивость большинства переходных металлов (с незаполненными внутренними электронными оболочками) значительно больше, чем щелочных (см. рис. 15.13). Это обстоятельство заставляет предположить, что плотность электронных состояний, фигурирующая в (15.39), в переходных металлах необычно велика; это подтверждается также данными по электронной теплоемкости. В гл. 10 мы рассматриваем этот вопрос на основе теории зонной энергетической структуры.

### РЕЗЮМЕ <sup>1)</sup>

1. Диамагнитная восприимчивость  $N$  атомов с атомным номером  $Z$  выражается формулой  $\chi = -Ze^2N\langle r^2 \rangle / 6mc^2$ , где  $\langle r^2 \rangle$  — средний квадрат атомного радиуса. (Ланжевен.)

2. Атомы с постоянным магнитным моментом  $\mu$  имеют парамагнитную восприимчивость, выражающуюся формулой  $\chi = N\mu^2 / 3k_B T$  при условии  $\mu B \ll k_B T$ . (Кюри — Ланжевен.)

3. Для системы спинов  $S = 1/2$  точное выражение для намагниченности имеет вид:  $M = N\mu \operatorname{th}(\mu B / k_B T)$ , где  $\mu = 1/2 g\mu_B$ . (Бриллюэн.)

4. Основное состояние системы электронов данной электронной оболочки имеет максимальное значение спина  $S$ , допускаемое принципом Паули, и максимальное значение  $L$ , совместимое с этим значением  $S$ . Величина  $J$  равна  $L + S$ , если оболочка заполнена более чем наполовину, и  $|L - S|$ , если оболочка заполнена менее чем наполовину.

5. Размагничивание парамагнитной соли при постоянной энтропии приводит к процессу охлаждения. Конечная температура, достигаемая в таком процессе, порядка  $(B_\Delta / B) T_1$ , где  $B_\Delta$  — эффективное локальное поле,  $B$  — начальное значение внешнего магнитного поля,  $T_1$  — начальное значение температуры.

6. Парамагнитная восприимчивость ферми-газа электронов проводимости  $\chi = 3N\mu^2 / 2\varepsilon_F$ ; она, таким образом, не зависит от температуры, при условии, что  $k_B T \ll \varepsilon_F$ . (Паули.)

<sup>1)</sup> Все формулы приведены в единицах СГС.

## ЗАДАЧИ

**15.1. Диамагнитная восприимчивость атомного водорода.** Волновая функция атома водорода в основном состоянии (1s) имеет вид

$$\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0},$$

где  $a_0 = \hbar^2/mc^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$  см. Плотность заряда  $\rho(x, y, z) = -e|\psi|^2$  в соответствии со статистической интерпретацией волновой функции. Показать, что в основном состоянии  $\langle r^2 \rangle = 3a_0^2$ , и вычислить диамагнитную восприимчивость на 1 моль атомарного водорода ( $-2,36 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль).

**15.2. Парамагнетизм Ланжевена.** Показать, используя теорию Ланжевена, что при разложении в ряд дифференциальной восприимчивости первые два члена имеют вид

$$(СГС) \quad \chi = \frac{dM}{dB} = \left( \frac{N\mu^2}{3k_B T} \right) \left[ 1 - \frac{1}{5} \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 + \dots \right].$$

**15.3. Правила Хунда.** Применить правила Хунда для нахождения основного состояния (с энергией, отвечающей основному уровню в обозначениях табл. 15.1)

- иона  $\text{Eu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $4f^7 5s^2 6s^6$ ;
- иона  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- иона  $\text{Tb}^{3+}$ .

Результаты для случаев (б) и (в) приведены в табл. 15.1, но следует описать отдельные последовательные этапы применения этих правил.

**15.4. Триpletные возбужденные состояния.** Некоторые органические молекулы имеют триpletное ( $S = 1$ ) возбужденное состояние при энергии  $k_B \Delta$ , которая выше энергии синглетного ( $S = 0$ ) основного состояния.

а) Найти выражение для среднего магнитного момента ( $\mu$ ) в поле  $B$ .

б) Показать, что восприимчивость при  $T \gg \Delta$  приближенно можно считать не зависящей от  $\Delta$ .

в) С помощью диаграммы энергетических уровней как функции поля и грубо схематического графика зависимости энтропии от поля объяснить, как понизить температуру этой системы, используя способ адиабатического намагничивания (не размагничивания!).

**15.5. Теплоемкость, связанная со внутренними степенями свободы.**

а) Рассмотреть двухуровневую систему с разностью энергий между верхним и нижним состояниями, равной  $k_B \Delta$ . Эта разность может возрастать под действием магнитного поля или по другим причинам. Показать, что теплоемкость системы (отнесенная к одной частице системы) описывается выражением

$$C = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_\Delta = k_B \frac{(\Delta/T)^2 e^{\Delta/T}}{(1 + e^{\Delta/T})^2}.$$

График функции  $C(T/\Delta)$  приведен на рис. 15.14. Максимумы теплоемкости такого типа часто называют аномалиями Шоттки. Максимум теплоемкости довольно высокий, но при  $T \ll \Delta$  или при  $T \gg \Delta$  теплоемкость мала.

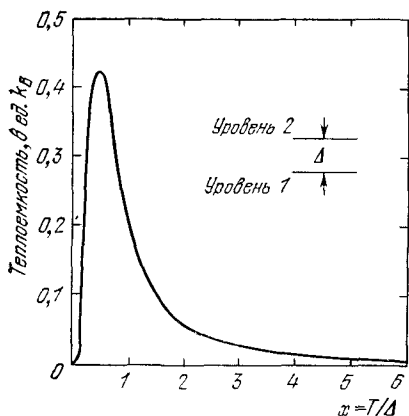


Рис. 15.14. Теплоемкость двухуровневой системы как функция отношения  $T/\Delta$ , где  $\Delta$  — величина расщепления уровней. Это и есть аномалия Шоттки; наблюдение этой аномалии является весьма полезным методом определения факта расщепления энергетических уровней ионов металлов группы редких земель и группы переходных металлов, их соединений и сплавов.

б) Показать, что при  $T \gg \Delta$  для  $C$  имеем:

$$C \approx k_B (\Delta/2T)^2 + \dots$$

Сверхтонкое взаимодействие между ядерным и электронным магнитными моментами в парамагнитных солях (и в системах, имеющих упорядоченное расположение электронных спинов) приводит к расщеплению, величина которого  $\Delta$  может лежать в интервале от  $\Delta \approx 0,001$  до  $0,1$  К. Часто эти расщепления можно экспериментально обнаружить по наличию члена, пропорционального  $1/T^2$ , в температурной зависимости теплоемкости в области  $T \gg \Delta$ . Взаимодействие электрических квадрупольных моментов ядер с внутрикристаллическими полями (см. гл. 17) также вызывает расщепление (см., например, рис. 15.15).

**15.6. Энтропия спиновой системы и энтропия решетки.** Используя грубо приближенные расчеты, сравнить энтропию  $1 \text{ см}^3$  (при  $B = 0$ ) железо-аммониевых квасцов  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при  $2^\circ\text{K}$  и металлического натрия при той же температуре. Результат сравнения показывает, что эту соль можно

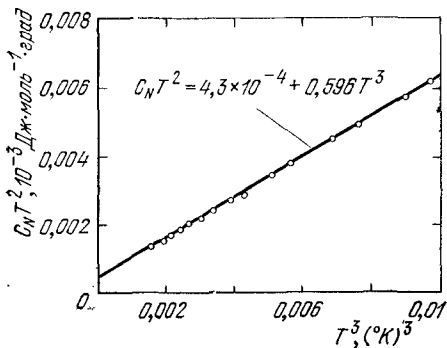


Рис. 15.15. Теплоемкость галлия в нормальном состоянии (при  $T < 0,21^\circ\text{K}$ ). Вклады в теплоемкость, обусловленные квадрупольными моментами ядер ( $C \sim T^{-2}$ ) и электронами проводимости ( $C_{\text{эл}} \sim T$ ) при очень низких температурах, являются преобладающими. (Из работы Филлиса [23].)

использовать для магнитного охлаждения других веществ. При  $T = 2^\circ\text{K}$  отношение  $T/\Delta$  для железо-аммониевых квасцов более 10 (здесь  $k_B\Delta$  — расщепление в нулевом поле). Эффектами, связанными со спинами ядер, пренебречь.

**15.7. Параэлектрическое охлаждение.** Известно, что ионы  $\text{Cl}^-$  в кристалле  $\text{KCl}$  можно заместить ионами  $\text{OH}^-$ . Предположим, что электрический дипольный момент  $\text{OH}^-$  может свободно принимать любую ориентацию. Величина этого дипольного момента  $\approx 4 \cdot 10^{-18}$  СГСЭ-ед. заряда·см.

а) Каково полное расщепление (в эргах) при внешнем поле  $E = 60$  кВ/см, приложенном вдоль оси  $[100]$ ?

б) Какой температуре  $T$  соответствует это расщепление, если считать его равным  $k_B T$ ?

*Замечание:* Параэлектрическое охлаждение этой системы впервые наблюдалось Кеннигом и др. [24]. Шепард и Феер [25] методом адиабатической деполяризации охлаждали кристалл, в котором концентрация ионов  $\text{OH}^-$  была равна  $2,9 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ , от  $1,27^\circ\text{K}$  до  $\approx 0,4^\circ\text{K}$ ; начальное электрическое поле имело напряженность 75 кВ/см.

**15.8. Паулиевская спиновая восприимчивость.** Спиновая восприимчивость газа электронов проводимости при абсолютном нуле может быть рассмотрена методом иным, чем в основном тексте настоящей главы. Пусть

$$N^+ = \frac{1}{2} N (1 + \xi),$$

$$N^- = \frac{1}{2} N (1 - \xi)$$

— концентрации спинов соответственно вверх ( $N^+$ ) и вниз ( $N^-$ ).

а) Показать, что в магнитном поле  $B$  полная энергия спинов, направленных вверх и занимающих соответствующую энергетическую подзону, определяется выражением

$$E^+ = E_0 (1 + \xi)^{3/2} - \frac{1}{2} N \mu B (1 + \xi);$$

здесь

$$E_0 = \frac{3}{10} N \varepsilon_F,$$

где  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми в нулевом магнитном поле. Найти также аналогичное выражение для  $E^-$ .

б) Найти минимум  $E_{\text{полн}} = E^+ + E^-$  относительно величины  $\xi$  и соответствующее этому минимуму равновесное значение  $\xi$  в приближении  $\xi \ll 1$ . Показать далее, что намагниченность  $M$  выражается формулой  $M = 3N\mu^2 B / 2\varepsilon_F$ , в полном согласии с (15.39).

**15.9. Ферромагнетизм электронов проводимости.** Эффект обменного взаимодействия в системе электронов проводимости мы можем приближенно описать, предположив, что электроны с параллельными спинами взаимодействуют друг с другом с энергией  $-V$ , где  $V$  — положительная величина, в то время как электроны с антипараллельными спинами вовсе не взаимодействуют между собой.

а) Показать (с помощью результатов задачи 15.8), что полная энергия подзоны спинов, направленных вверх, определяется выражением

$$E^+ = E_0 (1 + \zeta)^{5/2} - \frac{1}{8} VN^2 (1 + \zeta)^2 - \frac{1}{2} N\mu B (1 + \zeta),$$

и найти аналогичное выражение для  $E^-$ .

б) Найти минимум полной энергии и соответствующее ему равновесное значение  $\zeta$  в предельном случае  $\zeta \ll 1$ . Показать, что выражение для намагниченности будет иметь вид

$$M = \frac{3N\mu^2}{2e_F - \frac{3}{2}VN} B.$$

в) Показать, что при  $B = 0$  величина полной энергии при  $\zeta = 0$  устойчива, когда  $V > 4e_F/3N$ . Если это имеет место, то ферромагнитное состояние ( $\zeta \neq 0$ ) будет иметь меньшую энергию, чем парамагнитное. В силу предположения  $\zeta \ll 1$  описанные выше условия являются достаточными для существования ферромагнетизма, но могут не быть необходимыми.