

Молекула  $\text{CH}_4$  имеет форму тетраэдра и относится к типу шарового волчка, так что ее вращательные уровни равны  $\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$ , где  $I$  — общее значение трех главных моментов инерции,  $J$  — вращательное квантовое число. Так как спин ядра  $\text{H}$  равен  $i=1/2$ , а спин ядра атома углерода  $\text{C}^{12}$  равен нулю, то полный ядерный спин молекулы  $\text{CH}_4$  может быть равен 0, 1, 2 (соответствующие ядерные статистические веса: 1, 3, 5; см. III, § 105, задача 5). Для каждого данного значения  $J$  существует по определенному числу состояний с различными значениями полного ядерного спина. В следующей таблице даны эти числа для первых пяти значений  $J$ :

ядерный спин:	0	1	2
$J=0$	—	—	1
$J=1$	—	1	—
$J=2$	2	1	—
$J=3$	—	2	1
$J=4$	2	2	1

Значение суммы  $Z_{\text{вр}}$ , получающееся при учете полных кратностей вырождения по направлениям момента вращения и ядерного спина, надо еще разделить на 16, если мы условимся отсчитывать энтропию от значения  $\ln(2i+1)^4 = \ln 16$  (ср. примечание на стр. 163). В результате получим

$$Z_{\text{вр}} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16} e^{-\frac{\hbar^2}{17T}} + \frac{25}{16} e^{-3\frac{\hbar^2}{17T}} + \frac{77}{16} e^{-6\frac{\hbar^2}{17T}} + \frac{117}{16} e^{-10\frac{\hbar^2}{17T}} + \dots$$

### § 52. Магнетизм газов

Тело, помещенное во внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$ , характеризуется еще одной макроскопической величиной — приобретаемым им в поле магнитным моментом  $\mathfrak{M}$ . Для идеального газа этот момент  $\mathfrak{M} = N\bar{m}$  (где  $\bar{m}$  — средний магнитный момент отдельной частицы — атома или молекулы), так что его вычисление требует рассмотрения поведения в магнитном поле лишь отдельных частиц газа. Подчеркнем также, что поскольку намагниченность разреженной среды — газа — мала вместе с ее плотностью, то можно пренебречь влиянием среды на поле, т. е. считать, что действующее на каждую частицу поле совпадает с внешним полем  $\mathbf{H}$ .

Изменение гамильтониана газа при малом изменении  $\delta\mathbf{H}$  внешнего поля есть  $\delta\hat{H} = -\mathfrak{M}\delta\mathbf{H}$ , где  $\mathfrak{M}$  — оператор магнитного момента газа <sup>1)</sup>. Согласно формуле (15,11) (ср. также (11,4)), в которой

<sup>1)</sup> В классической механике малое изменение функции Лагранжа системы частиц при изменении поля  $\delta\mathbf{H}$  есть  $\delta L = \mathfrak{M}(q, \dot{q})\delta\mathbf{H}$ , где  $\mathfrak{M}(q, \dot{q})$  — магнитный момент системы как функция ее динамических переменных — координат и скоростей (см. II, (45,3)). Изменение же функции Гамильтона (при заданных координатах  $q$  и импульсах  $p$ ) отличается от  $\delta L$  лишь знаком (см. I, (40,7));  $\delta H = -\mathfrak{M}(q, p)\delta\mathbf{H}$ . Соответственно в квантовой механике аналогичное выражение имеет место для изменения гамильтониана, причем  $\mathfrak{M}$  — оператор магнитного момента, выраженный через координаты и операторы импульсов частиц (и их спинов).

под внешним параметром  $\lambda$  надо понимать здесь поле  $\mathbf{H}$ , имеем поэтому

$$\mathfrak{M} = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}} \right)_{T, V, N}. \quad (52,1)$$

Для вычисления свободной энергии газа в магнитном поле надо предварительно определить связанные с этим полем поправки к уровням энергии частиц газа; будем сначала считать газ одноатомным. Гамильтониан атома в магнитном поле есть

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mathbf{m}}\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a [\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2, \quad (52,2)$$

где  $\hat{H}_0$  — гамильтониан атома в отсутствие поля,  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $\mathbf{r}_a$  — координаты электронов (суммирование производится по всем электронам),  $\hat{\mathbf{m}} = -\beta (2\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}})$  — оператор «собственного» магнитного момента атома ( $\hat{\mathbf{S}}$  и  $\hat{\mathbf{L}}$  — операторы его спина и орбитального момента,  $\beta = |e|\hbar/2mc$  — магнетон Бора (см. III, § 113). Рассматривая второй и третий члены в (52,2) как малое возмущение по отношению к  $\hat{H}_0$ , определяем поправку к уровням энергии с точностью до величин второго порядка по полю. Она имеет вид

$$\Delta \varepsilon_k \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_k^{(0)} = -A_k H - \frac{1}{2} B_k H^2, \quad (52,3)$$

причем

$$A_k = (m_z)_{kk}, \quad (52,4)$$

$$B_k = 2 \sum_{k'}' \frac{|(m_z)_{kk'}|^2}{\varepsilon_{k'}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_a (x_a^2 + y_a^2)_{kk}, \quad (52,5)$$

где ось  $z$  выбрана в направлении  $\mathbf{H}$ ; первый член в (52,5) возникает во втором порядке теории возмущений по линейному по  $\mathbf{H}$  члену в (52,2), а второй член — в первом по квадратичному члену гамильтониана.

При вычислении свободной энергии будем считать температуру газа не слишком низкой — предполагается, что поправки  $\Delta \varepsilon_k \ll T$ . Тогда в статистической сумме можно произвести разложение по степеням  $H$ . С точностью до квадратичных по  $H$  членов имеем

$$Z \equiv \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} = \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T} \left[ 1 + \frac{A_k H}{T} + \frac{A_k^2 H^2}{2T^2} + \frac{B_k H^2}{2T} \right].$$

Суммирование по  $k$  включает в себя, в частности, усреднение по направлениям собственного момента атома  $\mathbf{m}$  (от которого невозмущенные уровни не зависят); из соображений симметрии оче-

видно, что при этом среднее значение  $\bar{A}$  обратится в нуль, так что остается

$$Z = \left[ 1 + \frac{H^2}{2T} \left( \frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B} \right) \right] \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T},$$

где черта означает усреднение по (не возмущенному полем) бoльцмановскому распределению. Подставив это выражение в (41,4) и продифференцировав затем свободную энергию по  $\mathbf{H}$ , получим магнитный момент в виде  $\mathfrak{M} = N\chi\mathbf{H}$ , где

$$\chi = \frac{1}{T} \bar{A}^2 + \bar{B} \quad (52,6)$$

есть молекулярная магнитная восприимчивость газа (*J. H. Van Vleck, 1927*). Рассмотрим некоторые частные случаи.

Будем считать, что температура  $T$  мала по сравнению с интервалом между основным и уже ближайшим к нему из возбужденных уровней (в число которых включаются также и компоненты тонкой структуры основного терма). Тогда можно считать, что вклад в средние значения  $\bar{A}^2$  и  $\bar{B}$  дает только основное ( $k=0$ ) состояние атома.

В простейшем случае, если атом (в основном состоянии) не обладает ни спином, ни орбитальным моментом (таковы атомы благородных газов), равны нулю также и все матричные элементы собственного магнитного момента атома. Тогда  $A_0=0$ , а в  $B_0$  отличен от нуля только второй член. Ввиду сферической симметрии волновой функции состояния с  $L=S=0$ , диагональные матричные элементы (т. е. средние по состоянию атома значения)  $(x_a^2)_{00} = (y_a^2)_{00} = (r_a^2)_{00}/3$ . В результате находим, что

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_a (r_a^2)_{00}, \quad (52,7)$$

т. е. газ диамагнитен с не зависящей от температуры восприимчивостью (*P. Langevin, 1905*)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Подчеркнем, что этот диамагнетизм (упомянутый уже в III, § 113) имеет квантовую природу: хотя квантовая постоянная  $\hbar$  не входит в (52,7) явно, в действительности ею определяются «размеры» атома. Отметим в этой связи, что в классической статистике макроскопические магнитные свойства вещества вообще не появляются. Действительно, в классической механике гамильтонова функция системы в магнитном поле отличается от таковой в отсутствие поля лишь заменой импульсов частиц  $\mathbf{p}$  разностями  $\mathbf{P} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})/c$ , где  $\mathbf{P}$  — обобщенные импульсы, а  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  — векторный потенциал поля. В статистическом интеграле интегрирование производится по всем импульсам  $\mathbf{P}$  (и координатам  $\mathbf{r}$ ). После замены переменных (перехода от интегрирования по  $\mathbf{P}$  к интегрированию по  $\mathbf{p} = \mathbf{P} - e\mathbf{A}/c$ ) найдем, что магнитное поле вообще выпадает из статистической суммы, а тем самым и из всех термодинамических величин.

Если же собственный магнитный момент атома отличен от нуля, то  $A_0 \neq 0$  и (при сделанном о температуре предположении) первый член в (52,6) велик по сравнению со вторым. Вычисление, согласно определению (52,4), дает

$$A_0 = -\beta g M_J, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)},$$

где  $g$  — фактор Ланде,  $M_J$  — проекция полного момента  $J$  атома (см. III, § 113). Усреднение в (52,6) сводится к усреднению по значениям  $M_J$ . Заметив, что

$$\overline{M_J^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J=-J}^J M_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1),$$

получим

$$\chi = \frac{\beta^2 g^2}{3T} J(J+1). \quad (52,8)$$

Таким образом, газ парамагнитен с восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри — обратной пропорциональности температуре (*P. Langevin, 1905*)<sup>1</sup>).

Если орбитальный момент и спин атома отличны от нуля, но одинаковы по величине ( $L = S \neq 0$ ) и складываются в полный момент  $J = 0$ , то диагональные матричные элементы собственного магнитного момента равны нулю, в то время как недиагональные (для переходов  $L, S, J \rightarrow L, S, J \pm 1$  внутри одного мультиплетта) отличны от нуля. Тогда  $A_0 = 0$ , а в  $B_0$  (52,5) второй (диамагнитный) член мал по сравнению с первым, в знаменателях которого стоят сравнительно малые интервалы тонкой структуры основного терма. При этом  $B_0 > 0$ : для основного уровня в каждом члене суммы по  $k'$  положителен как числитель, так и знаменатель. Таким образом, в этом случае газ парамагнитен с не зависящей от температуры восприимчивостью  $\chi = B_0$  (*J. H. Van Vleck, 1928*)<sup>2</sup>).

Аналогичным образом вычисляется магнитная восприимчивость молекулярных газов. При обычных температурах вращение молекул классично. Поэтому вычисление матричных элементов магнитного момента можно производить сначала при закрепленных ядрах,

<sup>1</sup>) Формула (52,8) может быть применена не только к газу, но и к конденсированным телам, в которых магнитные моменты атомов по тем или иным причинам можно считать «свободными». Это относится, например, к магнетизму редкоземельных элементов в твердых солях и растворах. Парамагнетизм этих ионов связан с незаполненной  $4f$ -оболочкой. Эти сравнительно глубоко расположенные электроны экранированы от влияния соседних атомов более внешними электронами, в результате чего ионы могут вести себя в магнитном отношении подобно атомам разреженного газа.

<sup>2</sup>) Такой случай осуществляется для ионов  $\text{Eu}^{+++}$  в солях европия (ср. предыдущее примечание).

а усреднение по ориентациям молекулы производить затем так, как если бы она представляла собой жесткий классический магнитный диполь (см. задачи<sup>1</sup>).

### Задачи

1. Определить магнитную восприимчивость одноатомного газа в случае, когда интервалы тонкой структуры основного терма атома малы по сравнению с  $T$ .

Решение. В этом случае усреднение в (52,6) должно производиться по всем компонентам основного мультиплетта атома, причем Больцмановские множители ( $\exp(-\epsilon_k^{(0)}/T)$ ) для всех этих компонент можно считать одинаковыми. Тогда

$$\bar{A}^2 = \overline{|\langle JM_J | m_z | JM_J \rangle|^2},$$

где усреднение производится по всем значениям  $J$  и  $M_J$  (при заданных значениях  $S$  и  $L$ ). Результат такого усреднения не зависит, однако, от того, производится ли оно после или до сложения моментов  $S$  и  $L$  в  $J$ ; другими словами, можно вычислять его и как

$$\bar{A}^2 = \overline{|\langle M_L M_S | m_z | M_L M_S \rangle|^2}$$

с независимыми усреднениями по  $M_L$  и  $M_S$ . Заметив, что

$$\overline{M_S M_L} = \bar{M}_S \bar{M}_L = 0, \quad \overline{M_S^2} = \frac{1}{3} S(S+1), \quad \overline{M_L^2} = \frac{1}{3} L(L+1),$$

получим

$$\bar{A}^2 = \beta^2 [4S(S+1) + L(L+1)].$$

В выражении  $\bar{B}$  (52,5) вторым членом можно пренебречь; первый же член (который мог бы быть большим ввиду малости его знаменателей — интервалов мультиплетта) обращается в нуль при усреднении по компонентам мультиплетта: в сумме

$$\sum \frac{|\langle JM_J | m_z | J'M_J' \rangle|^2}{\epsilon_k^{(p)} - \epsilon_{k'}^{(p)}},$$

берущейся теперь по всем числам  $J, J', M_J, M_J'$ , взаимно уничтожаются члены, отличающиеся друг от друга перестановкой  $J$  и  $J'$ . Таким образом, восприимчивость

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} [4S(S+1) + L(L+1)].$$

2. Определить магнитную восприимчивость двухатомного газа, когда интервалы тонкой структуры основного электронного терма молекулы велики по сравнению с  $T^2$ .

Решение. В этом случае достаточно рассматривать только основной уровень молекулы — нижнюю компоненту основного мультиплетта. Среднее значение магнитного момента молекулы в состоянии с проекциями  $\Lambda$  и  $\Sigma$  орбитального момента и спина на ось молекулы:

$$\langle \Lambda \Sigma | m | \Lambda \Sigma \rangle = -\beta n (\Lambda + 2\Sigma),$$

<sup>1</sup>) Магнитный момент, происходящий от движения ядер, очень мал по сравнению с электронным, так что им всегда можно пренебречь.

<sup>2</sup>) При обычных температурах мультиплетные интервалы при этом заведомо велики по сравнению с интервалами вращательной структуры уровней, так что молекулярный терм относится к типу связи  $a$  (см. III, § 83).

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор вдоль оси молекулы. При классическом вращении  $n_z^2 = 1/3$  и для магнитной восприимчивости находим

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} (\Lambda + 2\Sigma)^2.$$

3. То же, если интервалы тонкой структуры малы по сравнению с  $T$  (молекулярный терм относится к типу  $b$ ).

Решение. В этом случае должно быть произведено усреднение по всем компонентам мультиплета. Диагональные матричные элементы  $z$ -проекции магнитного момента при заданных  $\Lambda$  и  $z$ -проекции спина  $M_S$

$$\langle \Delta M_S | m_z | \Delta M_S \rangle = -\beta (n_z \Lambda + 2M_S).$$

Усреднив его квадрат по значениям  $M_S$  и направлениям  $\mathbf{n}$ , получим для восприимчивости

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} [\Lambda^2 + 4S(S+1)].$$

4. Определить магнитную восприимчивость газа NO. Основной электронный терм молекулы  ${}^2\Pi$  (т. е.  $\Lambda = 1$ ,  $S = 1/2$ ), причем интервал  $\Delta$  между компонентами дублета сравним с температурой  $T$ <sup>1)</sup> (*J. H. Van Vleck*, 1928).

Решение. Здесь при усреднении в (52,6) надо учитывать обе компоненты дублетного уровня с различными бальцовскими множителями. Диагональные матричные элементы магнитного момента для двух состояний  $|\Lambda\Sigma\rangle$

$$\langle 1, -1/2 | L + 2S | 1, -1/2 \rangle = 1n - 2\frac{1}{2}n = 0,$$

$$\langle 1, 1/2 | L + 2S | 1, 1/2 \rangle = 2n.$$

Отсюда

$$\overline{A^2} = \frac{4\beta^2}{3} \frac{e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}}.$$

Оператор  $\hat{L}$  не имеет матричных элементов для переходов между этими же двумя состояниями (поскольку при переходе меняется  $\Sigma$  без изменения  $\Lambda$ ). Недиагональные же матричные элементы оператора  $2\hat{S}_z$

$$\langle 1, 1/2 | 2S_z | 1, -1/2 \rangle = \langle 1, -1/2 | 2S_z | 1, 1/2 \rangle = -1 \cdot \sin \theta,$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{n}$  и осью  $z$ <sup>2)</sup>. Согласно (52,5) (где снова пренебрегаем вторым членом) имеем

$$\overline{B} = \frac{2\beta^2}{\Delta} \frac{2}{3} \frac{1 - e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}}$$

(множитель  $2/3$  — от усреднения  $\sin^2 \theta$ ). Полное выражение для восприимчивости приводится к виду

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} f\left(\frac{\Delta}{T}\right), \quad f(x) = \frac{4[1 - e^{-x}(1-x)]}{x(1 + e^{-x})}.$$

1) Он составляет  $\Delta = 180^\circ$ . Нижней компоненте дублета отвечает проекция спина на ось  $\Sigma = -1/2$ , а верхней  $\Sigma = 1/2$ . Терм относится к типу  $a$ .

2) Оператор  $\hat{S} = 1/2\sigma$ , где  $\sigma$  — матрицы Паули с направлением квантования вдоль оси молекулы (т. е.  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , если  $\xi\eta\zeta$  — координатные оси с осью  $\zeta$  вдоль  $\mathbf{n}$ ).