

туры, диамагнетизм присутствует. Однако часто он перекрывается более сильными магнитными эффектами — парамагнетизмом или ферромагнетизмом.

При вычислении диамагнитной восприимчивости (10.13) предполагалось, что в твердом теле все электроны связаны со своими атомами. Это, очевидно, справедливо для диэлектриков. Однако в металлах, а также в полупроводниках при высоких температурах имеются электроны проводимости. Электронный газ также проявляет магнитную активность. Поэтому при вычислении магнитной восприимчивости твердых тел, имеющих электроны проводимости, наряду с восприимчивостью атомных остовов, следует учесть магнитную восприимчивость электронного газа. Вопрос о поведении электронов проводимости в магнитном поле мы обсудим позже, а сейчас перейдем к обсуждению природы парамагнетизма.

10.3. ПРИРОДА ПАРАМАГНЕТИЗМА

В отличие от диамагнетиков в парамагнетиках намагниченность направлена по полю, т. е. $\kappa > 0$. Парамагнитная восприимчивость зависит от температуры:

$$\kappa = \frac{C}{T}. \quad (10.14)$$

Эта зависимость впервые была установлена П. Кюри и носит название *закона Кюри*. Величина C представляет собой некоторую константу, получившую название *постоянной Кюри*.

Парамагнетизмом обладают:

1) атомы и молекулы, имеющие нечетное число электронов (например, свободные атомы щелочных элементов, молекула окиси азота NO, некоторые свободные органические радикалы). У этих атомов и молекул имеется нескомпенсированный спиновый магнитный момент;

2) свободные атомы и ионы, имеющие недостроенные внутренние оболочки (например, переходные элементы Fe, Co, Ni и т. д., а также редкоземельные элементы). В этом случае с каждым атомом или ионом связан магнитный момент, обусловленный нескомпенсированностью спинов одного или нескольких электронов недостроенной d - или f -оболочки. В ряде случаев парамагнетизм обнаруживается и в твердых телах, состоящих из указанных атомов;

3) некоторые молекулы с четным числом электронов (например, O_2 и S_2). В них тоже имеется магнитный момент, связанный с нескомпенсированностью спинов двух электронов;

4) дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов. Примером могут служить F -центры в щелочно-га-

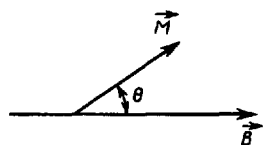


Рис. 10.4. Магнитный момент атома в магнитном поле

лоидных кристаллах, вакансии и дивакансии (в определенном зарядовом состоянии) в кремнии и т. д.;

5) металлы.

Впервые теория парамагнитной восприимчивости была создана П. Ланжевром. Следуя Ланжевену, рассмотрим среду, содержащую N атомов в единичном объеме. Пусть каждый атом имеет постоянный маг-

нитный момент \vec{M} и взаимодействие между магнитными моментами атомов отсутствует. В отсутствие магнитного поля эти моменты ориентированы случайным образом, так что результирующая намагниченность равна нулю. При наложении магнитного поля эти моменты ориентируются в направлении поля. В результате этого появляется направленная по полю намагниченность. Ориентирующему действию поля препятствует тепловое движение.

Задача отыскания результирующего магнитного момента в магнитном поле совершенно аналогична задаче о нахождении электрического дипольного момента диэлектрика, содержащего диполи в электрическом поле. Энергия «магнитного диполя» \vec{M} в магнитном поле с индукцией \vec{B}

$$U = -M B \cos \theta = -\mu_0 M H \cos \theta, \quad (10.15)$$

где θ — угол между векторами \vec{M} и \vec{H} (рис. 10.4). Она минимальна при $\theta=0$.

Магнитный момент вещества складывается из проекций магнитных моментов отдельных атомов на направление поля. Аналогично тому, как это мы делали при рассмотрении тепловой дипольной поляризации, запишем среднее значение проекции магнитного момента:

$$\langle M \rangle = \langle M \cos \theta \rangle = M \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-\frac{M B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{M B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}. \quad (10.16)$$

Вычисление среднего приводит к известному результату:

$$\langle M \rangle = M \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} \right) = M L(\beta). \quad (10.17)$$

Здесь, как и ранее, $L(\beta)$ — функция Ланжевена, а $\beta = \frac{MB}{k_B T}$.

Результирующая намагниченность

$$J = N \langle M \rangle = N M L(\beta). \quad (10.18)$$

В гл. 9 отмечалось, что при $\beta \ll 1$ функция $L(\beta) \approx \frac{\beta}{3}$. Таким образом,

$$J = \frac{N M^2}{3 k_B T} B. \quad (10.19)$$

Отсюда для парамагнитной восприимчивости получаем

$$\chi = \frac{\mu_0 J}{B} = \frac{N \mu_0 M^2}{3 k_B T}. \quad (10.20)$$

Видим, что χ обратно пропорциональна температуре, что полностью согласуется с опытом (закон Кюри). Постоянная Кюри

$$C = \frac{N \mu_0 M^2}{3 k_B}.$$

Выражения (10.19) и (10.20) получены в предположении $\beta \ll 1$, что соответствует слабым полям и не очень низким температурам. Это условие почти всегда выполняется. Только при очень сильных полях и низких температурах $\beta \gg 1$ и соотношения (10.19) и (10.20) не выполняются. Если $\beta \rightarrow \infty$, то $\operatorname{cth} \beta \rightarrow 1$, $L(\beta) \rightarrow 1$ и намагниченность выходит постепенно на насыщение: $J \rightarrow J_s = N M$. При этом все магнитные моменты атомов ориентируются строго в направлении поля. Этот результат также согласуется с опытом.

В то же время формула (10.18), из которой получено выражение для парамагнитной восприимчивости, противоречит третьему началу термодинамики. При $T \rightarrow 0$ К энтропия системы должна стремиться к нулю. Вычисление энтропии в рамках классической модели парамагнетизма Ланжевена приводит к тому, что $S \rightarrow -\infty$ при $T \rightarrow 0$ К. Причина этого противоречия заключается в том, что при выводе формулы (10.18) не учитывалось пространственное квантование магнитных моментов. Чтобы учесть его, нужно принять, что $\cos \theta$ в (10.16) изменяется не непрерывно, а дискретно.

Выше мы уже отмечали, что проекции магнитного момента атома на направление магнитного поля $M_{jH} = m_j g \mu_B$. Здесь магнитное квантовое число m_j может иметь $2j+1$ значение:

$j, j-1, \dots, -j$. С учетом этого среднее значение проекции магнитного момента на направление поля запишем в виде

$$\langle M_{jH} \rangle = \frac{g \mu_B \sum_{m_j=-j}^{+j} m_j \exp\left(\frac{g \mu_B B}{k_B T} m_j\right)}{\sum_{m_j=-j}^{+j} \exp\left(\frac{g \mu_B B}{k_B T} m_j\right)}. \quad (10.21)$$

Вычислив сумму, получим следующее выражение:

$$\langle M_{jH} \rangle = g \mu_B j B_j \left(\frac{j g \mu_B}{k_B T} \cdot B \right) = g \mu_B j B_j(\beta), \quad (10.22)$$

где обозначено

$$\beta = \frac{j g \mu_B B}{k_B T}, \quad (10.23)$$

$$B_j(\beta) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{2j+1}{2j} \beta - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2j}. \quad (10.24)$$

Функция $B_j(\beta)$ — обобщенная функция Ланжевена, называемая также функцией Бриллюэна. Используя (10.22), легко найти намагниченность

$$J = N g \mu_B j B_j(\beta). \quad (10.25)$$

При $j \rightarrow \infty$ (10.25) переходит в классическую формулу Ланжевена (10.18). Действительно, если $j \rightarrow \infty$, то $\operatorname{cth}\left(\frac{\beta}{2j}\right) \approx \frac{2j}{\beta} + \dots$.

Следовательно,

$$\frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2j} \rightarrow \frac{1}{\beta} \quad \text{и} \quad B_\infty(\beta) \rightarrow \operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} = L(\beta).$$

Если магнитный момент атома обусловлен только спином электрона (орбитального момента нет), то число возможных ориентаций момента в магнитном поле уменьшается до двух ($L=0, j=S=\pm \frac{1}{2}$). При этом (10.25) принимает более простой вид

$$J = N g \mu_B \frac{1}{2} \operatorname{th} \left(\frac{g \mu_B B}{2 k_B T} \right). \quad (10.26)$$

В случае слабых полей и не очень низких температур ($\beta \ll 1$) из (10.25) получим для парамагнитной восприимчивости

$$\kappa = \frac{N \mu_0 \mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3 k_B T}. \quad (10.27)$$

Это выражение есть не что иное, как закон Кюри. Как и раньше, постоянная Кюри $C = \frac{N \mu_0 M^2}{3 \kappa_B}$ и только M^2 заменено на $\mu_B^2 g^2 j(j+1)$.

Определив из опыта C , при известных значениях μ_0 , κ_B и N можно вычислить эффективное число магнетонов Бора (p_{ef}), приходящихся на один атом парамагнетика:

$$p_{\text{ef}} = g \sqrt{j(j+1)}. \quad (10.28)$$

В сильных полях и при очень низких температурах намагниченность достигает насыщения:

$$J = N g j \mu_B. \quad (10.29)$$

Поскольку в этом случае $\beta \rightarrow \infty$, то $\text{cth} \frac{2j+1}{2j} \beta \rightarrow 1$,

$$\text{cth} \frac{\beta}{2j} \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad B_j(\beta) \rightarrow 1.$$

Обсудим теперь более подробно вопрос о природе магнитных моментов, вносящих вклад в парамагнетизм. Выше уже отмечалось, что магнитный момент свободного атома представляет собой векторную сумму как орбитальных, так и спиновых моментов всех электронов. Атомы с полностью заполненными оболочками имеют результирующий магнитный момент, равный нулю. Такие атомы диамагнитны.

Парамагнетизм обнаруживают атомы, имеющие неспаренные спины или нескомпенсированный момент импульса, т. е. атомы с нечетным числом электронов или с частично заполненной внутренней оболочкой. Характер заполнения электронных оболочек определяется *правилами Хунда*. Согласно этим правилам, спины электронов в оболочке всегда складываются друг с другом так, чтобы дать максимально возможные значения момента импульса и магнитного момента.

Рассмотрим, например, заполнение d -оболочки. В этой оболочке возможны 10 состояний: 5 со спином, направленным вверх, и 5 со спином, направленным вниз. Если в d -оболочке имеется 2, 3, 4 или 5 электронов, то их спины ориентированы в одном направлении, например, вверх. Это дает максимальное значение спинового момента. Шестой электрон, согласно правилам Хунда, должен иметь спин, направленный вниз. Это же относится к седьмому, восьмому, девятому и десятому электронам. Поскольку принцип Паули не допускает, чтобы в одном и том же месте в данный момент времени находились два электрона с одинаковым направлением спина, электроны с параллельными спинами разделены в пространстве.

В табл. 10.1, заимствованной из книги Ч. Киттеля, экспериментальные значения эффективного числа магнетонов Бора

Таблица 10.1. Эффективное число магнетонов Бора для иона группы железа

Ион	Конфигурация	$p = g\sqrt{j(j+1)}$	p_{exp}	$p = 2\sqrt{S(S+1)}$
Tc ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1,55	1,8	1,73
V ³⁺	3d ²	1,63	2,8	2,83
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	0,77	3,8	3,87
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	0	4,9	4,90
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5,92	5,9	5,92
Fe ²⁺	3d ⁶	6,70	5,4	4,90
Co ²⁺	3d ⁷	6,63	4,8	3,87
Ni ²⁺	3d ⁸	5,59	3,2	2,83

для ионов переходных элементов группы железа (изучались соответствующие соли) сравниваются с вычисленными по формуле (10.28). Видно, что для солей переходных элементов экспериментальные значения магнитного момента лучше согласуются с теоретическими, предсказываемыми формулой $p = 2\sqrt{S(S+1)}$, а не формулой (10.28). Это свидетельствует о том, что орбитальный момент в этом случае как бы совсем отсутствует. В такой ситуации говорят, что орбитальные моменты «заморожены».

10.4. ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В предыдущих параграфах обсуждались диамагнетики и парамагнетики, представляющие собой, по существу, разреженный газ. Предполагалось, что каждый атом не зависит от других атомов. В результате этого удалось избежать осложнений, связанных с межатомным взаимодействием. В то же время данные табл. 10.1 свидетельствуют о том, что в случае твердых тел необходимо учитывать ряд дополнительных эффектов.

Разделим условно все твердые тела на неметаллы и металлы. Предположим, что кристаллическая решетка построена из атомов, не имеющих недостроенных внутренних оболочек. Как и в случае неметаллов, решетка проявляет диамагнетизм. На диамагнитный момент внутренних, заполненных оболочек атомов близость других атомов влияния не оказывает. Поэтому вклад этих оболочек в результирующий магнитный момент такой же, как и у изолированных атомов.

Если в неметаллическом кристалле имеются атомы с частично заполненными внутренними оболочками, то вещество представляет собой парамагнетик. Однако магнитный момент незаполненных оболочек в кристалле может отличаться от мо-