

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-

мента изолированного атома. Поэтому найти парамагнитный момент кристалла путем суммирования моментов всех входящих в него свободных атомов в большинстве случаев нельзя.

По классификации, предложенной Дж. Ван-Флеком, следует различать три типа кристаллических парамагнетиков металлов:

1. *Кристаллы со слабой межатомной связью.* К ним относят твердые тела, в которых связь между ионами столь слаба, что парамагнитный момент может быть вычислен суммированием моментов свободных атомов (как в газе). Данному условию удовлетворяют многие соли редкоземельных элементов.

2. *Кристаллы с «замороженными» орбитальными моментами.* Здесь межатомные взаимодействия «замораживают» орбитальные моменты, но при этом спиновые моменты остаются практически свободными. Такая ситуация имеет место в большинстве солей металлов переходной группы железа.

3. *Кристаллы с «замороженными» орбитальными и спиновыми моментами.* К этому типу веществ относят кристаллы, в которых имеется столь сильная внутренняя магнитная связь, что межатомные силы «замораживают» как орбитальный, так и спиновый моменты. Это случается в солях переходных металлов группы платины и группы палладия.

В металлах вклад в магнитную восприимчивость кроме атомных остовов, расположенных в узлах решетки, вносят коллективизированные электроны проводимости. Экспериментальные данные свидетельствуют, например, о том, что все щелочные металлы парамагнитны. При этом их парамагнитная восприимчивость не зависит от температуры. Поскольку решетка щелочных металлов диамагнитна, парамагнетизм может быть обусловлен только парамагнетизмом электронного газа. Из независимости парамагнетизма щелочных металлов от температуры следует сделать вывод о независимости от температуры парамагнитной восприимчивости электронного газа.

Парамагнетизм электронного газа связан с наличием у электронов спинового магнитного момента, равного магнетону Бора. В магнитном поле спиновые магнитные моменты ориентируются преимущественно по полю, создавая результирующий магнитный момент. Если для вычисления этого магнитного момента воспользоваться классическими представлениями, то получим, что парамагнитная восприимчивость зависит от температуры по закону Кюри. Правильный результат дает теория, разработанная Паули, учитывающая, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми—Дирака.

В отсутствие внешнего магнитного поля ($\vec{B}=0$) результирующий магнитный момент электронного газа при $T=0$ К равен нулю. Электроны занимают в зоне проводимости все уровни до уровня Ферми так, что на каждом уровне находится по два

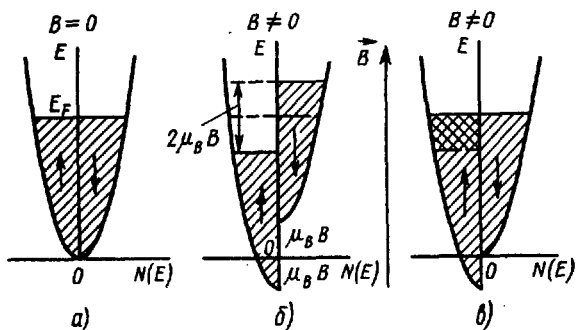


Рис. 10.5. К расчету парамагнитной восприимчивости электронов проводимости. По оси ординат отложена энергия электронов, по оси абсцисс — плотность состояний. Занятые состояния заштрихованы. Стрелками указаны направления спиновых магнитных моментов

электрона с противоположно направленными спинами. Это иллюстрирует рис. 10.5, а, где зона проводимости разделена на две полузоны, различающиеся направлением спинов.

До включения магнитного поля функция плотности состояний $N_+(E)$ электронов со спинами вверх и функции $N_-(E)$ для электронов со спинами вниз имеют вид одинаковых парабол. При этом

$$N_+(E) = N_-(E) = \frac{1}{2} N(E).$$

В магнитном поле $\vec{B} \neq 0$ полузона, в которой спиновые магнитные моменты направлены по полю, сместится вдоль оси E вниз на $\mu_B B$, а полузона с противоположным направлением спиновых магнитных моментов — вверх на $\mu_B B$. Таким образом, обе полузоны сместятся друг относительно друга на $2\mu_B B$ (рис. 10.5, б). Так как система стремится к минимуму энергии, то часть электронов из правой полузоны перетечет в левую, изменив при этом направление спина (рис. 10.5, в). В результате появится магнитный момент, направленный по полю:

$$M = \mu_B (N_+ - N_-), \quad (10.30)$$

где $(N_+ - N_-)$ — число мигрировавших электронов;

$$(N_+ - N_-) \approx N_+(E_F) \Delta E = N_+(E_F) \mu_B B. \quad (10.31)$$

Зная выражение для плотности состояний, легко получить парамагнитную восприимчивость электронного газа:

$$\chi^{el} = \frac{3 N \mu_0 \mu_B^2}{2 E_F} \approx \frac{3 N \mu_0 \mu_B^2}{2 \kappa_B T_F}. \quad (10.32)$$

Здесь N — число электронов проводимости в единичном объеме металла; T_F — температура вырождения электронного газа. По определению,

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2m k_B} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (10.33)$$

Так как $T_F \gg T_{пл}$ (где $T_{пл}$ — температура плавления металла), χ^{el} не зависит от температуры, поскольку $k_B T \ll k_B T_F$.

Значение парамагнитной восприимчивости, вычисленное по (10.32), лишь немного больше, чем диамагнитная восприимчивость внутренних заполненных оболочек атомов. Поэтому полная магнитная восприимчивость нормальных (т. е. неперегородных) металлов лишь немного больше нуля. Более того, имеется ряд металлов, которые, несмотря на парамагнитный вклад электронного газа, в целом диамагнитны. Это иллюстрируются табл. 10.2.

Одной из причин результирующего диамагнетизма некоторых металлов является то, что в них из-за малой плотности состояний невелик парамагнетизм электронного газа (см. (10.31)). Такая ситуация имеет место, например, в бериллии. Атомы бериллия имеют по два валентных электрона. Таким образом, валентная зона в бериллии заполнена полностью. Если бы она не перекрывалась со следующей разрешенной зоной, то бериллий был бы диэлектриком. Металлические свойства бериллия связаны с перекрытием зон. Такое перекрытие есть, но оно невелико и плотность состояний на уровне Ферми также невелика. Поэтому парамагнитная восприимчивость электронного газа мала и бериллий обнаруживает диамагнетизм.

Другой причиной результирующего диамагнетизма металлов является большое число электронных орбит в атомах и большие радиусы этих орбит (Cu, Ag, Au, Zn, Ga и т. д.).

Таблица 10.2. Магнитная восприимчивость нормальных металлов

Металл	Атомный номер элемента	$\chi \cdot 10^6$	Металл	Атомный номер элемента	$\chi \cdot 10^6$
Li	3	+1,89	Cd	48	-1,52
Na	11	+0,68	Hg	80	-2,25
K	19	+0,47	Al	13	+1,67
Rb	37	+0,33	Ga	31	-1,84
Cs	55	+0,42	In	49	-0,8
Cu	29	-0,76	α -Ti	81	-3,37
Ag	47	-2,1	Sn (белое)	50	+0,276
Au	79	-29	Sn (серое)	50	-0,184
Be	4	-1,83	Pb	82	-1,36
Mg	12	+0,95	As	33	-0,42
Ca	20	+1,7	Sb	51	-5,9
Sr	38	+2,65	Te	52	-2,0
Ba	56	+0,56	Bi	83	-13,0
Zn	30	-1,24			

Отметим, наконец, что электроны проводимости обладают не только парамагнетизмом, но и диамагнетизмом. Согласно классической теории, диамагнетизм электронного газа должен быть равен нулю. Это вытекает, например, из энергетических соображений. Магнитное поле искривляет траектории движения электронов проводимости, не изменяя, однако, модуля их скорости. Поэтому при включении магнитного поля кинетическая энергия электронов не изменяется.

Учет квантовых свойств электрона позволил Л. Д. Ландау открыть *диамагнетизм электронного газа*. Он показал, что диамагнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi_{\text{диа}}^{\text{el}} = -\frac{N \mu_0 \mu_B^2}{2 \kappa_B T}, \quad (10.34)$$

т. е. составляет одну треть от его парамагнитной восприимчивости.

Следовательно, полная магнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi = \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{\kappa_B T}. \quad (10.35)$$

В заключение отметим, что у многих твердых парамагнетиков температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается не законом Кюри, а *законом Кюри—Вейсса*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (10.36)$$

Здесь θ — некоторая температура, положительная или отрицательная. Зависимость вида (10.36) связана с появлением в этих веществах при $T = \theta$ ферромагнетизма или антиферромагнетизма.

10.5. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОЛЕ ВЕЙССА

При классификации магнетиков мы отметили, что к ферромагнетикам относят вещества, обладающие спонтанной намагниченностью, т. е. имеющие отличную от нуля намагниченность даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Ферромагнетизм обнаруживают кристаллы только девяти химических элементов: это три $3d$ -металла (Fe, Co, Ni) и шесть $4f$ -металлов (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Однако, имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений. Все эти вещества имеют различную кристаллическую структуру, отличаются значениями намагниченности насыщения и другими свойствами. Единственным общим признаком для всех ферромагнетиков является наличие атомов с недостроенными d - или f -оболочками. Эти атомы, как отмечалось выше, имеют нескомпенсированный магнитный момент. Наличие спонтанной намаг-