

## Глава 11

### ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ

В этой главе будут рассмотрены те магнитные свойства диэлектриков, которые обусловлены магнитными свойствами атомов или ионов, составляющих данное твердое тело. Электрон-электронное взаимодействие, которое может оказывать принципиальное влияние на магнитные свойства твердых тел, будет рассмотрено в следующей главе.

При обсуждении локализованных электронов в кристалле в качестве исходных состояний электронов можно взять состояния электронов в свободных атомах или ионах, а взаимодействие с другими атомами в кристалле рассматривать как возмущение. Для определения состояния атома в одноэлектронном приближении достаточно знать состояние всех его электронов или, другими словами, четверку соответствующих квантовых чисел  $(n, l, m_l, m_s)$  для каждого электрона. При этом каждая четверка чисел, согласно принципу Паули, может входить в рассмотрение только один раз. Энергия электрона в рассматриваемом приближении зависит только от двух квантовых чисел  $n$  и  $l$  и каждому уровню энергии, определяемому парой  $(n, l)$ , в общем случае соответствует  $2(2l + 1)$  состояний, которые отличаются друг от друга ориентацией орбитального и спинового моментов. Поэтому электроны, образующие оболочку атома (иона), подразделяются на определенные группы (подоболочки), каждая из которых может содержать самое большее  $2(2l + 1)$  электронов. Основным состоянием атома принято считать состояние с наименьшей энергией. Так как энергия электрона в атоме увеличивается при возрастании квантового числа  $n$ , а при фиксированном  $n$  — при возрастании орбитального числа  $l$ , подоболочки в основном состоянии атома заполняются электронами в последовательности  $1s, 2s, 2p, 3s$  и так далее (здесь использованы обычные обозначения  $s, p, d, \dots$  для состояний с  $l = 0, 1, 2, \dots$ ). Исключение составляют электроны на  $d$ - и  $f$ -оболочках, которые часто заполняются уже после того, как произошло заполнение  $s$ - и  $p$ - состояний, соответствующих более высокому значению числа  $n$ , так как  $d$ - и  $f$ -оболочки обладают более высокой энергией. Такое явление наблюдается у так называемых переходных и редкоземельных элементов Периодической таблицы.

Магнитный момент свободного атома (или иона) определяется собственным спином электронов, орбитальным моментом, связанным с движением электрона около ядра, и изменением этого орбитального момента при приложении внешнего магнитного поля. Первые два эффекта определяют *парамагнетизм*, с третьим эффектом связано явление *диамагнетизма*.

*Намагниченность* вещества  $\mathbf{M}$  определяется как магнитный момент единицы объема, и *магнитная восприимчивость* есть отношение намагниченности к индукции магнитного поля  $\mathbf{B}$

$$\chi = \frac{M}{B} \text{ в СГСЭ или } \chi = \frac{\mu_0 M}{B} \text{ в единицах СИ,} \quad (11.1)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м — магнитная проницаемость вакуума.

Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называются *диамагнетиками*, а с положительной восприимчивостью — *парамагнетиками*.

### 11.1. Диэлектрики с полностью заполненными электронными оболочками

Диамагнетизм связан с тенденцией электрических зарядов, помещенных во внешнее магнитное поле, частично его экранировать. В классической физике объяснение явления диамагнетизма основано на *теореме Лармора*, согласно которой движение электрона вокруг ядра в магнитном поле  $B$  в первом приближении по величине магнитного поля происходит так же, как и без поля. Но на это движение накладывается дополнительная прецессия с *Ларморской частотой*  $\omega_L$

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_0c}. \quad (11.2)$$

Пусть электрон движется по орбите, создавая магнитный момент (СГСЭ)

$$M = \frac{iS}{c} = \frac{ev}{c}S, \quad (11.3)$$

где  $i$  — ток,  $S = \pi r^2$  — площадь орбиты,  $r$  — радиус орбиты,  $\omega = 2\pi\nu$ , и скорость движения электрона связана с частотой соотношением  $v = \omega r$ . Тогда (11.3) можно записать так:

$$M = \frac{e\omega}{2\pi c} \pi r^2 = \frac{em_0vr}{2m_0c} = \frac{e}{2m_0c}L, \quad (11.4)$$

где  $L = m_0vr$  — орбитальный момент. Величина  $e/(2m_0c) = M/L$  называется *гиромагнитным отношением*.

В отсутствие магнитного поля силы кулоновского притяжения электрона к ядру  $f_{кул} = e^2/r^2$  и центробежная сила  $f_{цен} = m_0v_0^2/r$

уравновешивают друг друга, следовательно  $\nu_0 = \sqrt{e^2/(m_0 r^3)}$ . В магнитном поле  $B$  на электрон действует сила Лоренца  $f_L = -ev_0 B/c$ , в результате чего электрон движется по орбите уже с другой скоростью:

$$\frac{m_0 v_1^2}{r} = \frac{m_0 v_0^2}{r} - \frac{ev_0 B}{c}. \quad (11.5)$$

Либо, в первом порядке по разнице скоростей  $v_1 - v_0 = \Delta v$ ,

$$\frac{m_0(v_1^2 - v_0^2)}{r} = \frac{2m_0 v_0 \Delta v}{r} = -\frac{ev_0 B}{c}. \quad (11.6)$$

Таким образом, для изменения частоты в магнитном поле имеем:

$$\Delta\nu = -\frac{eB}{2m_0 c}. \quad (11.7)$$

И, согласно (11.3), появляется изменение магнитного момента на величину

$$\Delta M = -\frac{e^2 r^2}{4m_0 c^2} B. \quad (11.8)$$

Для системы из  $Z$  электронов величину изменения магнитного момента нужно усреднить по всем возможным орбитам. В случае сферически симметричного атома или иона имеем:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3} r^2. \quad (11.9)$$

Из (11.8) и (11.9) для  $\Delta M$  получим ( $n$  — номер орбиты)

$$\Delta M = -\frac{e^2 B}{6m_0 c^2} \sum_n r_n^2. \quad (11.10)$$

Соотношение для *восприимчивости* следует из (11.1):

$$\chi = -\frac{e^2}{6m_0 c^2} \sum_n r_n^2. \quad (11.11)$$

Рассмотрим теперь квантово-механическую теорию диамагнетизма. Если атом (или ион) находится в однородном внешнем магнитном поле, то состояния электронов в этом атоме описываются измененным гамильтонианом: кинетическая энергия  $\sum_i p_i^2/(2m_0)$  преобразуется вследствие изменения импульса согласно соотношению

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (11.12)$$

где  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$  — векторный потенциал:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}. \quad (11.13)$$

Необходимо также добавить энергию взаимодействия спина электрона с магнитным полем (для определенности, направленным вдоль оси  $z$ )

$$\Delta H = g_0 \mu_B B S_z, \quad (11.14)$$

где  $S_z = \sum_i S_i^z$ ,  $S_i^z = (1/2)\sigma^z$ ,  $\sigma^z$  —  $z$ -компонента матрицы Паули;  $\mu_B = e\hbar/(2m_0c) \approx 0,579 \cdot 10^{-8}$  эВ/Гс — магнетон Бора и  $g_0 = 2(1 + e^2/(2\pi\hbar c) + \dots) \approx 2,002$  — электронный  $g$ -фактор, который в дальнейшем будет полагаться равным 2.

В результате оператор кинетической энергии следует записать так:

$$\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_0} \rightarrow \frac{1}{2m_0} \sum_i \left( \mathbf{p}_i + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2 = \frac{1}{2m_0} \sum_i \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{2c}\mathbf{r}_i \times \mathbf{B} \right)^2, \quad (11.15)$$

и полный гамильтониан, описывающий состояния электрона в атоме в присутствии магнитного поля, имеет вид

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_0} + \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_0c^2} B^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (11.16)$$

где  $\mathbf{L} = 1/\hbar \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$  — орбитальный момент электронов в атоме.

Изменение полной энергии электрона в магнитном поле можно получить, используя теорию возмущений и учитывая члены вплоть до второй степени по  $\mathbf{B}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E = \mu_B \mathbf{B} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{B} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \\ + \frac{e^2}{8m_0c^2} B^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle, \quad (11.17) \end{aligned}$$

где введено обозначение матричного элемента

$$\langle n | \mathbf{A} | n' \rangle = \int_V \varphi_{n'}^*(r) \mathbf{A} \varphi_n(r) dV.$$

Формула (11.17) применима к любым атомам (ионам) как с заполненными, так и с незаполненными электронными оболочками.

Для атомов (или ионов) с полностью заполненными электронными оболочками в основном состоянии спиновый и орбитальный моменты равны нулю:  $\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0$ . В (11.17) остается только третий член, который, с учетом сферической симметрии атомов с заполненной оболочкой, приобретает вид:

$$\Delta E = \frac{e^2}{12m_0c^2} B^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (11.18)$$

Намагниченность и магнитная восприимчивость определяются как первая и вторая производные от энергии по магнитному полю:

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} = -\frac{\partial \Delta E}{\partial B}, \quad (11.19)$$

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial B^2} = -\frac{e^2}{6m_0c^2} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (11.20)$$

Диамagnetная восприимчивость (11.20) совпадает с (11.11), вычисленной в классической физике. Определение этой величины для отдельных атомов (ионов) сводится к вычислению среднего квадрата радиуса орбит электронов в атоме  $\langle r^2 \rangle = \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle$  для распределения электронной плотности в атоме.

Обычно используют молярные восприимчивости, которые определяются величиной намагниченности моля вещества, а не единицы объема вещества:

$$\chi^{\text{моль}} = \chi \frac{N_A}{N} V, \quad (11.21)$$

$$\chi^{\text{моль}} = -N_A \frac{e^2}{6m_0c^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \cdot \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \left\langle \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle, \quad (11.22)$$

где  $Z_i$  — заряд иона,  $a_0 = \hbar^2/mZ_i e^2 = 0,529 \text{ \AA}$  — радиус Бора,  $e^2/\hbar c = 1/137$ ,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , следовательно,

$$\chi^{\text{моль}} = -0,79 \cdot Z_i \cdot 10^{-12} \left\langle \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle \text{ м}^3/\text{моль}. \quad (11.23)$$

Видно, что типичные значения диамagnetной восприимчивости  $\chi^{\text{моль}} \sim -10^{-5}$  и, следовательно, возникающая намагниченность диамagnetного вещества мала даже при большой величине магнитного поля  $\mathbf{B}$  (см. (11.1)).

## 11.2. Парамагнетизм

Магнитные свойства твердых тел, содержащих атомы или ионы с незаполненными электронными оболочками, существенно отличаются от свойств веществ, содержащих заполненные электронные оболочки. Магнитный момент атома или иона в свободном состоянии определяется так:

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{J}, \quad (11.24)$$

где  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  — полный магнитный момент, а значение фактора  $g$  определяется уравнением Ланде

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (11.25)$$

Состояния атома (иона) описываются квантовыми числами  $l$ ,  $l_z$ ,  $s$ ,  $s_z$ ,  $j$ ,  $j_z$ , являющимися собственными состояниями соответствующих операторов  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$ ,  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{J}_z$  с собственными значениями  $l(l+1)$ ,  $l_z$ ,  $s(s+1)$ ,  $s_z$ ,  $j(j+1)$ ,  $j_z$ . Заполнение электронных оболочек в атоме подчиняется *правилам Хунда*.

1. Наинижней энергией обладает состояние с максимальным значением суммарного спина  $s$ , допускаемым принципом Паули.

2. Максимальное значение орбитального момента соответствует максимальному значению суммарного спинового момента, допускаемого принципом Паули.

3. Значение полного момента  $J = |L - S|$ , когда оболочка заполнена менее чем на половину и  $J = |L + S|$ , когда оболочка заполнена более чем на половину. При заполнении оболочки на половину выполняется:  $J = S$ .

В качестве примера заполнения электронных оболочек по правилам Хунда в табл. 11.1 показана структура  $d$ - и  $f$ -оболочек.

При изучении магнитных свойств твердых тел, содержащих атомы или ионы с незаполненными оболочками, следует различать два случая.

**А.** Если незаполненная оболочка какого-либо иона содержит на один электрон меньше наполовину заполненной, то при этом  $J = 0$  (см. табл. 11.1), и основное состояние иона, как и в случае полностью заполненной оболочки, не вырождено. Линейный член в (11.17) обращается в нуль, но второй член (в отличие от случая с заполненной оболочкой) не равен нулю. Изменение энергии во внешнем магнитном поле при этом имеет вид:

$$\Delta E = \frac{e^2}{8m_0c^2} B^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{B} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (11.26)$$

Таблица 11.1. Основные состояния ионов с частично заполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками, найденные по правилам Хунда\*

$d$ -оболочка ( $l = 2$ )						$S$	$L$	$J$	Терм			
$l_z$												
$n$	2	1	0	-1	-2							
1	↑					1/2	2	3/2	$J =  L - S $	${}^2D_{3/2}$		
2	↑	↑				1	3	2		${}^3F_2$		
3	↑	↑	↑			3/2	3	3/2		${}^4F_{3/2}$		
4	↑	↑	↑	↑		2	2	0		${}^5D_0$		
5	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	0	5/2		${}^6S_{5/2}$		
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$J = L + S$	${}^5D_4$		
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2		${}^4F_{9/2}$		
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4		${}^3F_4$		
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2		${}^2D_{5/2}$		
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		${}^1S_0$		
$f$ -оболочка ( $l = 3$ )						$S$	$L$	$J$	Терм			
$l_z$												
$n$	3	2	1	0	-1					-2	-3	
1	↑							1/2	3	5/2	$J =  L - S $	${}^2F_{5/2}$
2	↑	↑						1	5	4		${}^3H_4$
3	↑	↑	↑					3/2	6	9/2		${}^4I_{9/2}$
4	↑	↑	↑	↑				2	6	4		${}^5I_4$
5	↑	↑	↑	↑	↑			5/2	5	5/2		${}^6H_{5/2}$
6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	${}^7F_0$	
7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	${}^8S_{7/2}$	
8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$J = L + S$	${}^7F_6$
9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2		${}^6H_{15/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8		${}^5I_8$
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2		${}^4I_{15/2}$
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6		${}^3H_6$
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2	${}^2F_{7/2}$	
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	${}^1S_0$	

\*Таблица взята из [2].

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial B^2} = -\left( \frac{e^2}{6m_0c^2} \langle r \rangle^2 - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | L_z - gS_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right). \quad (11.27)$$

Знак второго члена противоположен знаку диамагнитной восприимчивости, и эта парамагнитная поправка к ларморовской восприимчивости называется *парамагнетизмом Ван-Флека*.

**Б.** В большинстве случаев атомов (ионов) с незаполненными оболочками  $J \neq 0$ . В этом случае линейный член в (11.17) не обращается в нуль, и его вклад в изменение энергии будет значительно больше вкладов, квадратичных по величине внешнего магнитного поля, так что последними мы можем пренебречь. Основное состояние атома в нулевом приближении  $(2j + 1)$ -кратно вырождено, и при приложении магнитного поля это состояние расщепляется на состояния с определенными значениями  $j$ , разделенными между собой интервалами энергии, равными  $g\mu_B B$  ( $g$  — фактор Ланде (11.25)). Энергия такой системы в магнитном поле задается соотношением

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -m_j g \mu_B B, \quad (11.28)$$

где  $m_j = j, j - 1, \dots, -j$ .

Из-за вырождения основного состояния атома в отсутствие внешнего поля для вычисления восприимчивости нельзя приравнять свободную энергию к энергии основного состояния. При стремлении внешнего поля к нулю расщепление  $(2j + 1)$  низлежащих состояний будет мало по сравнению с  $k_B T$ . Поэтому в данном случае необходимо вычислить свободную энергию магнитной системы, используя статистическую механику:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (11.29)$$

где статистическая сумма

$$Z = \sum_{m_j=-j}^j \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (11.30)$$

Выражение (11.30) — это сумма членов геометрической прогрессии. Тогда в явном виде имеем:

$$Z = \frac{\exp((g\mu_B B/(k_B T))(j+1/2)) - \exp((-g\mu_B B/(k_B T))(j+1/2))}{\exp(g\mu_B B/(2k_B T)) - \exp(-g\mu_B B/(2k_B T))}, \quad (11.31)$$

следовательно,

$$F = -k_B T \cdot \ln \frac{\text{sh}((g\mu_B B/(k_B T))(j+1/2))}{\text{sh}(g\mu_B B/(2k_B T))}. \quad (11.32)$$

Тогда намагниченность на единицу объема может быть вычислена так:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = g\mu_B j B_j(x), \quad (11.33)$$



где  $B_j$  — функция Бриллюэна:

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{1}{2j} x \right), \quad x = \frac{g\mu_B B}{k_B T} j. \quad (11.34)$$

При  $T \rightarrow 0$  и при конечном магнитном поле намагниченность  $M \rightarrow g\mu_B j$ , т.е. магнитные моменты всех атомов выстроены вдоль поля.

При не слишком низких температурах и не слишком сильных магнитных полях выполняется:  $g\mu_B B \ll k_B T$ , и функцию Бриллюэна можно разложить в ряд по малому параметру  $g\mu_B B/(k_B T) \ll 1$ :

$$\operatorname{cth}(x) = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + \dots, \quad (11.35)$$

$$B_j(x) \approx \frac{j+1}{3j} x. \quad (11.36)$$

При этом получится намагниченность единицы объема, равная

$$M = \frac{(g\mu_B)^2 j(j+1)}{3 k_B T} B. \quad (11.37)$$

Тогда магнитная восприимчивость единицы объема имеет значение

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2 j(j+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (11.38)$$

Этот закон температурной зависимости восприимчивости парамагнетика называется *законом Кюри*, а величина  $C = ((g\mu_B)^2 j \times (j+1))/(3k_B)$  — *константой Кюри*. Парамагнитная восприимчивость оказывается на два-три порядка больше по величине, чем диамагнитная восприимчивость.

Изложенная теория парамагнетизма свободных атомов (ионов) с достаточно хорошей точностью применяется для описания магнитных свойств твердых тел с такими атомами (ионами). В частности, было обнаружено, что в диэлектриках, содержащих редкоземельные ионы с частично заполненной  $f$ -оболочкой, закон Кюри хорошо выполняется. В табл. 11.2 приведены вычисленные по формуле  $p = g(j(j+1))^{1/2}$  (*эффективные числа магнетонов Бора*) и их экспериментальные значения, найденные из измерений константы Кюри.

В то же время вычисленные и экспериментальные значения величины  $p$  для диэлектриков, содержащих ионы переходных металлов, находятся в худшем согласии, как это следует из табл. 11.3.

Таблица 11.2. Эффективное число магнетонов Бора для редкоземельных ионов\*

Трехкратно иониз. атом	Конфигурация $f$ -оболочки	Основной уровень	$p$ (вычисленное)	$p$ (экспериментальное)
La	$4f_0$	$^1S_0$	0,00	Диамагнитен
Ce	$4f_1$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr	$4f_2$	$^3H_4$	3,58	3,5
Nd	$4f_3$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm	$4f_4$	$^5I_4$	2,68	—
Sm	$4f_5$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu	$4f_6$	$^7F_0$	0,00	3,4
Gd	$4f_7$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb	$4f_8$	$^7F_6$	9,72	9,5
Dy	$4f_9$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Ho	$4f_{10}$	$^5I_8$	10,60	10,4
Er	$4f_{11}$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm	$4f_{12}$	$^3H_6$	7,57	7,3
Yb	$4f_{13}$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5
Lu	$4f_{14}$	$^1S_0$	0,00	Диамагнитен

\* Данные взяты из работ: *Van Vleck J. H. The Theory of electric and Magnetic Susceptibilities.*— Oxford, 1952; *Solid State Physics / Eds R. Kubo, T. Nagamiya.*— New York: McGraw-Hill, 1969.

Физическая причина различия в магнитных свойствах редкоземельных элементов и элементов переходных металлов связана с взаимодействием ионов с их окружением. Эти взаимодействия в первом приближении можно рассматривать как результат влияния кристаллического поля, т. е. электростатического поля, создаваемого зарядами ионов, окружающими данный ион. В случае редкоземельных элементов их частично заполненные  $4f$ -оболочки находятся глубоко внутри иона (внешними для этих оболочек являются  $5s$ - и  $5p$ -электроны), и влияние электрического поля, создаваемого другими ионами кристалла, оказывается малосущественным. В случае же ионов переходных металлов их частично заполненные  $3d$ -оболочки находятся достаточно далеко от ядра, и влияние на них кристаллического окружения становится заметным, что приводит к частичному нарушению правил Хунда.

Таблица 11.3. Число магнетонов  $p$  для ионов группы железа\*

Элемент и степень ионизации	Электронная конфигурация $d$ -оболочки	Основной терм	$p$ (расчетное)		$p$ (экспери- ментальное)
			$(J = S)$	$(J =  L \pm S )$	
Ti <sup>3+</sup>	$3d_1$	${}^2D_{3/2}$	1,73	1,55	—
V <sup>4+</sup>	$3d_1$	${}^2D_{3/2}$	1,73	1,55	1,8
V <sup>3+</sup>	$3d_2$	${}^3F_2$	2,83	1,63	2,8
V <sup>2+</sup>	$3d_3$	${}^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,8
Cr <sup>3+</sup>	$3d_3$	${}^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,7
Mn <sup>4+</sup>	$3d_3$	${}^4F_{3/2}$	3,87	0,77	4,0
Cr <sup>2+</sup>	$3d_4$	${}^5D_0$	4,90	0	4,8
Mn <sup>3+</sup>	$3d_4$	${}^5D_0$	4,90	0	5,0
Mn <sup>2+</sup>	$3d_5$	${}^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe <sup>3+</sup>	$3d_5$	${}^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe <sup>2+</sup>	$3d_6$	${}^5D_4$	4,90	6,70	5,4
Co <sup>2+</sup>	$3d_7$	${}^4F_{9/2}$	3,87	6,54	4,8
Ni <sup>2+</sup>	$3d_8$	${}^3F_4$	2,83	5,89	3,2
Cu <sup>2+</sup>	$3d_9$	${}^2D_{5/2}$	1,73	3,55	1,9

\* Данные взяты из работ: *Van Vleck J.H. The Theory of electric and Magnetic Susceptibilities.*— Oxford, 1952; *Solid State Physics / Eds R.Kubo, T. Nagamiya.*— New York: McGraw-Hill, 1969.

### 11.3. Адиабатическое размагничивание

Для практического получения сверхнизких температур используется *метод адиабатического размагничивания системы* парамагнитных ионов. Метод используется при таких температурах, когда теплоемкость магнитной системы оказывается доминирующим вкладом в полную теплоемкость вещества.

Из выражения (11.32) для свободной энергии системы парамагнитных ионов видно, что свободная энергия является только функцией произведения  $\beta \cdot B$  ( $\beta = 1/(k_B T)$ ):

$$F = \frac{1}{\beta} \Phi(\beta B). \quad (11.39)$$

Энтропия системы определяется выражением

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = k_B (-\Phi(\beta B) + \beta B \Phi') \quad (11.40)$$

и зависит только от величины  $\beta B$ . Из этого следует, что если в адиабатических условиях, т. е. при фиксированном значении

энтропии, уменьшать значение внешнего поля, приложенного к спиновой системе, то пропорционально уменьшению поля будет

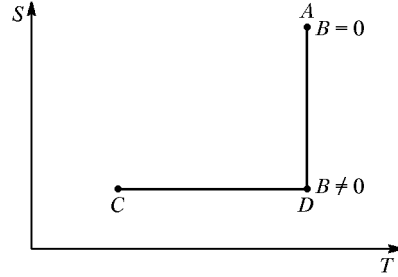


Рис. 11.1. Схема цикла адиабатического размагничивания. Из начального состояния  $A$  система изотермически переводится в  $D$  с  $B \neq 0$ . Далее поле уменьшается до нуля адиабатически ( $S = \text{const}$ )

уменьшаться температура системы. Схема такого цикла показана на рис. 11.1.

#### 11.4. Магнитная восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули

Электроны проводимости, в отличие от электронов частично заполненных оболочек, не являются локализованными в пространстве. Вместе с тем из-за принципа Паули нельзя считать, что они взаимодействуют с внешним полем независимо друг от друга. Электрон имеет спин, равный  $1/2$ . Если бы электроны были независимы и не подчинялись принципу Паули, то для  $N$  электронов, также как и в случае атомов с незаполненной электронной оболочкой, полная намагниченность определялась бы функцией Бриллюэна (11.34). Для спина  $1/2$

$$M_e = N \mu_B \text{th} \left( \frac{\mu_B B}{k_B T} \right). \quad (11.41)$$

При  $\mu_B B / (k_B T) \ll 1$  приближенно выполняется

$$M_e \approx \frac{N \mu_B^2}{k_B T} B. \quad (11.42)$$

Однако не все электроны проводимости имеют возможность менять ориентацию собственного спина под действием внешнего поля, поскольку большинство состояний ниже уровня Ферми со спинами, параллельными магнитному полю, уже заняты. И только часть электронов проводимости вблизи поверхности Ферми имеет возможность менять ориентацию под действием внешнего магнитного поля. Доля таких электронов пропорциональна отношению

температуры к температуре Ферми. Следовательно, вместо (11.42) имеем

$$M_e \approx \frac{N \mu_B^2}{k_B T_F} B. \quad (11.43)$$

Эта качественная зависимость, полученная для проводящих парамагнетиков, соответствует *парамагнитной намагниченности Паули*.

Парамагнитная восприимчивость Паули электронов проводимости практически не зависит от температуры при температурах, много меньших температуры Ферми.

Вычислим эту восприимчивость для свободного электронного газа. Пусть  $D_{\pm}(\varepsilon)$  — плотность уровней электронов с параллельными и антипараллельными внешнему полю спинами. В отсутствие поля  $D_{\pm}(\varepsilon) = 1/2(D(\varepsilon))$ , а  $D(\varepsilon)$  определяется (8.101):

$$D_+(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon + \mu_B B), \quad (11.44)$$

$$D_-(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon - \mu_B B). \quad (11.45)$$

Число электронов в единице объема мы можем определить так:

$$n_+ = \int_0^{\infty} D_+(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.46)$$

$$n_- = \int_0^{\infty} D_-(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.47)$$

где  $f(\varepsilon)$  — функция распределения Ферми–Дирака,  $n = n_+ + n_-$  — концентрация электронов в единице объема.

Так как энергия  $\mu_B B$  даже в сильных полях много меньше энергии Ферми, мы можем использовать разложения в ряд:

$$D_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon) \pm \frac{1}{2}\mu_B B D'(\varepsilon), \quad (11.48)$$

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \pm \frac{1}{2}\mu_B B \int_0^{\infty} D'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.49)$$

где  $D'(\varepsilon) = dD(\varepsilon)/d\varepsilon$ . Тогда намагниченность электронов проводимости определяется соотношением

$$M_e = \mu_B (n_+ - n_-). \quad (11.50)$$

Для вычисления концентрации электронов используем формулу:

$$n = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.51)$$

Химический потенциал имеет значение  $\mu \approx \varepsilon_F$ , как и в нулевом поле.

Выражение для намагниченности имеет вид

$$M_e = \mu_B^2 B \int_0^{\infty} D'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.52)$$

или, после интегрирования по частям, получаем

$$M_e = \mu_B^2 B \int_0^{\infty} D(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial(\varepsilon)} \right) d\varepsilon. \quad (11.53)$$

При  $T = 0$  из (11.53) следует

$$M_e = \mu_B^2 B D(\varepsilon_F). \quad (11.54)$$

Для свободных электронов, как следует из (8.101) и (8.89),  $D(\varepsilon_F) = m_0 k_F^2 / (\pi^2 \hbar^2)$ , и магнитная восприимчивость Паули будет иметь значение

$$\chi_D = \left( \frac{e^2}{2\pi \hbar c} \right)^2 (a_0 k_F)^2 \approx 10^{-4}. \quad (11.55)$$

Видно, что парамагнитная восприимчивость Паули имеет тот же порядок, что и диамагнитная восприимчивость.

### Задачи

11.1. Рассчитать молярную диамагнитную восприимчивость атомарного водорода.

11.2. Применяя правила Хунда, получить основное состояние ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ .

11.3. Найти магнитный момент, приходящийся на атом ОЦК железа (в магнетонах Бора), если период решетки  $2,86 \text{ \AA}$ , а намагниченность  $2 \cdot 10^5 \text{ Гс}$ .

11.4. Найти населенность уровней и величину намагниченности парамагнитного одноатомного газа, если  $N = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $H = 25 \text{ кЭ}$ ,  $T = 4 \text{ К}$ ,  $L = 0$ ,  $S = 1/2$ . Полагая, что большинство атомов находится в наименьшем энергетическом состоянии, определить магнитную восприимчивость.

11.5. Получить выражение для магнитной восприимчивости порошка, состоящего из ориентированных произвольным образом кристаллитов, если главные восприимчивости кристалла (восприимчивости в направлениях  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ) —  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ ,  $\chi_3$ .