

## СОВРЕМЕННОЕ УЧЕНИЕ О МАГНЕТИЗМЕ\*)

*С. В. Вонсовский*

### II. МАГНЕТИЗМ ВЕЩЕСТВА — СЛАБОМАГНИТНЫЕ ТЕЛА

#### СОДЕРЖАНИЕ

4. Феноменологическое описание магнитных свойств вещества.
5. Классификация магнетиков по основным опытным данным. 6. Диамагнетизм. 7. Магнитные свойства сверхпроводников. 8. Парамагнетизм. 9. Магнитное охлаждение.

#### 4. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА

Все без исключения окружающие нас макроскопические тела являются в той или иной степени магнитно-активными, т. е. магнетиками. Этого следовало ожидать в силу самого факта их атомистического строения, ибо, как это подробно изложено в части I, атомы и их составные части — электроны и ядра являются элементарными носителями магнитного момента.

Прежде чем излагать содержание современного микроскопического объяснения магнитных свойств макроскопических тел с точки зрения их атомной структуры, следует, хотя бы в очень сжатой форме, напомнить основные моменты чисто внешнего феноменологического описания этих свойств и провести некоторую классификацию магнетиков.

Для того чтобы что-либо сказать о магнитных свойствах данного тела, мы должны прежде всего изучить его поведение под действием магнитных сил со стороны другого магнетика или электрического тока, протекающего по проводнику. Таким образом, следует с самого начала установить характер магнитных сил, создаваемых токами и магнетиками.

а) Магнитные действия электрического тока. Электрический ток, протекающий по проводнику, создаёт в окружающем пространстве магнитное поле. Величина этого поля определяется силой тока в проводнике и зависит также от расстояния. Если рас-

---

\*) Продолжение. См. УФН, т. XXXV, вып. 4, стр. 514.

смотреть малый элемент длины  $d\mathbf{l}$  тонкого проводника, несущего ток  $i$ , то интенсивностью или напряжённостью магнитного поля в точке на расстоянии  $r$  от этого элемента по направлению, составляющему угол  $\theta$  с направлением элемента  $d\mathbf{l}$ , принято называть величину

$$dH = \frac{i dl \sin \theta}{cr^2} \quad (\text{закон Био и Савара}). \quad (4.1)$$

Направление этого вектора поля перпендикулярно к плоскости, образованной векторами  $d\mathbf{l}$  и  $\mathbf{r}$ . Магнитное поле проводника конечной длины и толщины получается в результате простого сложения векторов  $d\mathbf{H}$ . Если вместо силы тока  $i$  ввести вектор плотности тока  $\mathbf{j}$ , то суммарное поле тока конечного провода равно, в силу (4.1),

$$\mathbf{H} = \int d\mathbf{H} = \int \frac{[\mathbf{j}\mathbf{r}]}{cr^3} d\tau, \quad (4.2)$$

где  $d\tau$  — элемент объёма проводника, и интегрирование распространяется по всему его объёму. Однако такое интегральное выражение не всегда удобно. Чаще пользуются дифференциальными уравнениями, которые могут быть получены из (4.2) и в случае постоянного магнитного поля имеют вид:

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}. \quad (4.3)$$

Физический смысл первого из уравнений (4.3) заключается в утверждении отсутствия истинных магнитных зарядов, а второе уравнение гласит, что вокруг каждой линии тока создаются «вихри» (замкнутые силовые линии) магнитного поля.

б) Магнитные действия магнетиков. Исторически явление магнетизма было открыто ещё в античную эпоху, но не в виде магнитного поля электрического тока, а в виде магнитного поля так называемых естественных постоянных магнитов. Долгое время считалось, что источниками магнитного поля магнетиков являются особые магнитные заряды двух знаков. Однако опыт показал, что изолировать эти магнитные заряды различных знаков невозможно. Поэтому элементарной магнитной частицей стали считать магнитный диполь — систему двух равных по величине и обратных по знаку неразрывно связанных магнитных зарядов (полюсов). Основной количественной характеристикой магнитного диполя является вектор его магнитного момента, который условно можно представить как произведение «магнитного заряда»  $m$  на вектор «длины» диполя  $\mathbf{l}$ , т. е.

$$\boldsymbol{\mu} = m\mathbf{l}. \quad (4.4)$$

Магнитные свойства тела определяются коллективным поведением таких элементарных магнитных диполей. После открытия Эрстедом (1821 г.) магнитного поля электрического тока была высказана гипотеза (Ампер) о том, что эти элементарные магнитные диполи яв-

ляются молекулярными круговыми токами. Можно показать, что элементарный круговой ток ведёт себя во внешнем магнитном поле точно так же, как и элементарный магнитный диполь (теорема эквивалентности магнитов и токов). При этом для полного количественного совпадения необходимо выполнение следующего равенства

$$\mu = iSn_0, \quad (4.5)$$

где  $i$  — сила кругового тока,  $S$  — площадь, охватываемая током и  $n_0$  — единичный вектор нормали к этой площади. Таким образом,

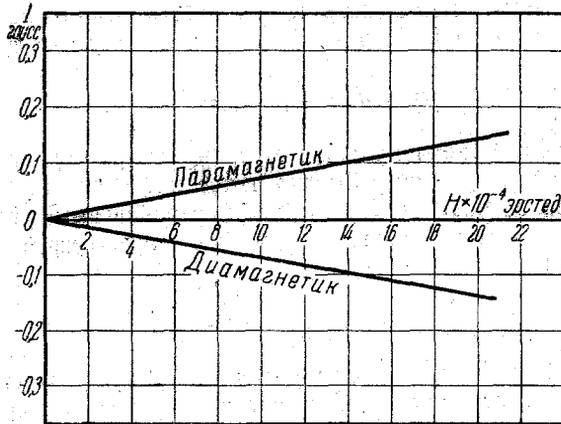


Рис. 20. Кривые намагничивания слабо магнитных веществ.

произведение силы элементарного кругового тока на охватываемую им площадь равно абсолютной величине магнитного момента этого тока (см. (2.3)). Для характеристики магнитного состояния макроскопического образца удобно выбрать величину результирующего магнитного момента, отнесённого или к единице объёма, или к единице массы, или к граммотому. Результирующий магнитный момент единицы объёма принято называть вектором намагниченности  $I$ :

$$I = \sum_{\text{ед. об}} \mu. \quad (4.6)$$

Опыт показывает, что в различных телах намагниченность является функцией внешнего магнитного поля. Для некоторых веществ, в определённом интервале полей и температуры, эта зависимость имеет простой линейный характер, т. е.

$$I = \chi H. \quad (4.7)$$

Коэффициент пропорциональности  $\chi$  носит название магнитной восприимчивости. Если восприимчивость отрицательна ( $\chi < 0$ ), то такие вещества называют диамагнетиками.

Абсолютная величина восприимчивости диамагнетиков, как правило, очень мала ( $\sim 10^{-6}$ ). Типичными представителями этих веществ являются инертные газы, многие органические соединения и ряд металлов. Вещества с положительной восприимчивостью ( $\chi > 0$ ) именуют парамагнетиками. Величина восприимчивости их также мала ( $\sim 10^{-3} - 10^{-6}$ ). Типичными парамагнетиками являются газы — молекулярный кислород ( $O_2$ ), окись азота ( $NO$ ), — многочисленные соли редких земель и элементов группы железа, щелочные металлы.

Наряду с этими так называемыми слабомагнитными телами существует ряд веществ (железо, никель, кобальт, гадолиний, их соединений и сплавы, сплавы хрома и марганца), для которых намагниченность, как правило, не является линейной функцией поля, а имеет место более сложная функциональная нелинейная связь и, вдобавок, ещё не однозначная. Именно к этому классу веществ, именованных ферромагнетиками, и относились постоянные магниты (куски магнетитовой руды), открытые ещё в древности.

Связь намагниченности с полем графически изображается так называемой кривой намагничивания. В случае диа- и парамагнетиков эти кривые имеют вид прямых (рис. 20), а для ферромагнетиков кривая имеет гораздо более сложный вид (рис. 21). Из рис. 21 видно, что кривая намагничивания имеет резкий подъём и затем достигает насыщения. Величина этого насыщения  $I_s$  падает с повышением температуры, и выше некоторой определённой для данного материала температуры  $\Theta$  (точка Кюри) все ферромагнитные свойства вообще исчезают, и ферромагнетик превращается в парамагнетик с линейной кривой намагничивания. В случае ферромагнетиков можно сохранить понятие магнитной восприимчивости как отношения  $I/H$  (полная восприимчивость) или как производной  $dI/dH$  (дифференциальная восприимчивость). Однако у ферромагнетиков эти вели-

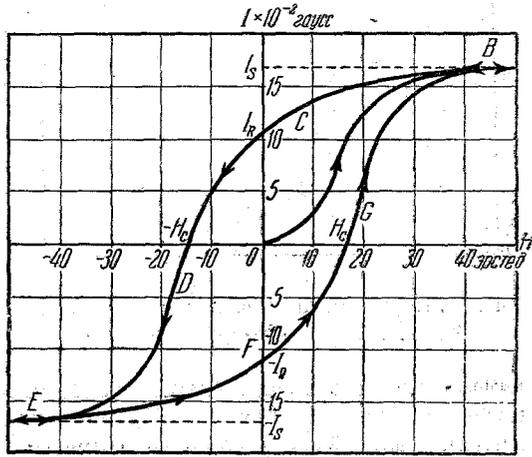


Рис. 21. Кривая намагничивания (OB) и петля гистерезиса (BCDEFGB) ферромагнитного вещества.

чины не являются уже постоянными, а сложным образом зависят от величины магнитного поля. Из рис. 22 видно, что кривая  $\chi_{\text{диф}}(H)$  начинается при  $H = 0$  с некоторого конечного значения  $\chi_a$  (начальная восприимчивость), достигает наибольшего значения  $\chi_{\text{max}}$  (максимальная восприимчивость), соответствующего наиболее крутому подъёму кривой  $I(H)$ , и затем стремится к нулю при стремлении намагниченности к насыщению  $I_s$ . Неоднозначность связи между  $I$  и  $H$  в ферромагнетике проявляется при попытке размагнитить намагни-

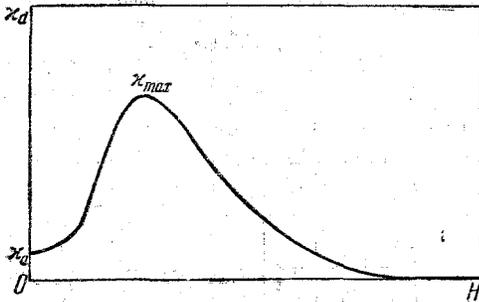


Рис. 22. Кривая магнитной восприимчивости  $\chi_d(H)$  ферромагнитного вещества.

ченный до насыщения образец. Если начать уменьшать поле, которое довело образец до насыщения  $+I_s$ , то намагниченность, начиная с некоторого значения поля, будет «отставать» в своём уменьшении от уменьшения поля и при  $H = 0$  будет отлична от нуля. В образце появляется остаточная намагниченность  $I_R$ , не равная нулю, но несколько меньшая насыщения ( $I_R \leq I_s$ ). Для того чтобы сделать намагниченность сплава равной нулю, надо уже приложить обратное магнитное поле величиной  $-H_C$  (так называемая коэрцитивная сила). Дальнейшее увеличение отрицательного поля доведёт в конце концов образец до насыщения в обратном направлении ( $-I_s$ ). Возвращаясь назад (уменьшая отрицательное поле) мы при  $H = 0$  получим  $I = -I_R$ , при  $H = +H_C$   $I = 0$  и затем снова получим насыщение  $+I_s$ . Таким образом, при полном цикле мы опишем замкнутую кривую, которую называют петлёй магнитного гистерезиса (рис. 21).

Наряду с векторами  $I$  и  $H$  вводят ещё один вектор — магнитную индукцию

$$B = H + 4\pi I. \quad (4.8)$$

Заменяя  $I$  по (4.7), получим:

$$B = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H. \quad (4.8')$$

Величина  $\mu = 1 + 4\pi\chi$  носит название магнитной проницаемости. Формула (4.8') имеет силу и для ферромагнетиков, если  $\mu$  считать функцией поля. В диамагнетиках  $\mu < 1$ , а в парамагнетиках  $\mu > 1$ .

В ферромагнетиках, где величина намагниченности сравнима, а иногда и больше, чем само поле (см. рис. 21), следует учитывать ещё одно обстоятельство. Рассмотрим, например, ферромагнитное

тело в виде прямоугольного бруска. Поместим его во внешнем магнитном поле  $H_e$ , направленном вдоль ребра бруска. Тогда брусок намагнитится в этом направлении до величины  $I$  (ради простоты будем считать, что намагничённость однородна по всему объёму бруска). При этом на торцевых поверхностях возникнут так называемые «полюса». Плотность магнитного заряда на этих полюсах будет равна  $+I$  или  $-I$ . Эти «заряды», наряду с внешним полем  $H_e$ , будут создавать своё магнитное поле  $H_o$ , которое внутри бруска будет направлено против внешнего поля  $H_e$  и против намагнитенности  $I$ , т. е. оно будет играть роль размагничивающего поля. Суммарное истинное поле внутри бруска будет равно

$$H = H_e + H_o. \quad (4.9)$$

Во многих случаях приближённо можно принять, что величина размагничивающего поля  $H_o$  пропорциональна величине намагнитенности и обратна ей по знаку, т. е.

$$H_o = -NI, \quad (4.10)$$

где  $N$  — размагничивающий фактор, который определяется, приближённо, лишь геометрической формой образца. Из (4.10) и (4.9) находим:

$$H = H_e - NI. \quad (4.11)$$

Но, в силу (4.7), имеем:

$$H = \frac{1}{(1 + \chi N)} H_e \text{ и } I = \chi H = \frac{\chi}{1 + \chi N} H_e = \chi_o H_e, \quad (4.12)$$

где  $\chi$  называется магнитной восприимчивостью вещества, ибо она определяется лишь физической природой данного материала, а  $\chi_o$  называется магнитной восприимчивостью тела, так как она зависит не только от природы материала (через  $\chi$ ), но и от формы тела (через  $N$ ). Аналогичные определения можно сделать и для проницаемости ( $\mu$  — проницаемость вещества и  $\mu_o$  — проницаемость тела). Наиболее полный разбор вопроса о различных способах определений магнитных проницаемостей дан В. К. Аркадьевым<sup>27</sup>.

Аркадьевым<sup>27</sup> разработана также и общая макроскопическая теория электромагнитного поля в ферромагнитных металлах.

в) Основы термодинамики магнетиков. Основное уравнение первого и второго начал термодинамики для бесконечно малых обратимых процессов, в применении к магнетикам, с учётом изменения их магнитного состояния, имеет вид:

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \frac{1}{4\pi} H\delta B, \quad (4.13)$$

где  $\delta U$  — изменение полной энергии,  $\delta S$  — изменение энтропии,  $\delta V$  — объёма магнетика,  $p$  — внешнее давление и  $T$  — температура. Последнее слагаемое в правой части (4.13) равно работе магнитных сил.

При адиабатически-изохорическом процессе ( $\delta S = \delta V = 0$ ) эта величина равна изменению полной энергии магнетика. При другом выборе независимых переменных (например,  $T, V, I$  или  $T, p, H$ ) в качестве основного термодинамического потенциала вместо полной энергии  $U$  удобнее рассматривать «свободную энергию»

$$F = U - \frac{1}{8\pi} H^2 - TS \quad (4.14)$$

или «термодинамический потенциал» \*)

$$\Phi = F + pV - \mathbf{I}\mathbf{H}. \quad (4.15)$$

При таком выборе (4.13) соответственно принимает вид:

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + \mathbf{H}\delta\mathbf{I}, \quad (4.16)$$

$$\delta\Phi = -S\delta T + V\delta p - \mathbf{I}\delta\mathbf{H}. \quad (4.17)$$

Пользуясь основными дифференциальными соотношениями термодинамики, можно получить общие соотношения между различными величинами, характеризующими макроскопические свойства магнетика. Зная какой-нибудь из термодинамических потенциалов, как функцию соответствующих ему переменных, например  $\Phi(T, p, \mathbf{H})$ , можно определить связь между намагниченностью и полем, т. е. «магнитное уравнение состояния». В частности, из (4.17) получаем:

$$I_x = -\frac{\partial\Phi}{\partial H_x}, \quad I_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial H_y}, \quad I_z = -\frac{\partial\Phi}{\partial H_z}. \quad (4.18)$$

Если магнетик изотропен, то направления векторов  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{H}$  совпадают и (4.18) можно записать в более простой форме:

$$I = -\frac{\partial\Phi}{\partial H}. \quad (4.19)$$

Связь между изложенными выше термодинамическими соотношениями и атомной теорией осуществляется с помощью формул статистической механики, которая даёт связь между термодинамическим потенциалом и величиной фазовой суммы  $Z$ , которая вычисляется через известные микросостояния системы. Эта связь имеет вид

$$\Phi = -kT \ln Z, \quad (4.20)$$

где

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}. \quad (4.21)$$

\*) Строго говоря, свободная энергия в обычном определении равна  $F = U - TS$  и термодинамический потенциал  $\Phi = U + pV$ . Однако следует подчеркнуть, что выбор основного термодинамического потенциала физически не существен и определяется лишь выбором независимых переменных.

В (4.21) суммирование идёт по всем микросостояниям системы с энергиями  $\varepsilon_n$  и статистическими весами  $g_n$  ( $k$  — постоянная Больцмана). Здесь следует указать, что выполнение такой программы оказалось принципиально невозможным в рамках классической статистики. Как показали для частных случаев Бор и Лоренц, а в общем виде Ван-Левен<sup>28</sup> и Терлецкий<sup>29</sup>, магнитный момент любого магнетика, рассматриваемого как классический коллектив движущихся элементарных зарядов, помещённых во внешнее постоянное магнитное поле, в стационарном состоянии точно равен нулю. Положительный результат, который получался для ряда случаев в классической статистической теории магнетизма (например, теория парамагнетизма) является всегда результатом неявного учёта квантовой природы атома (устойчивость стационарных состояний, и т. п.), чуждой законам классической физики. Только учёт квантовой природы атомных законов позволил устранить эту основную трудность классических попыток построения атомной теории магнетизма и построить единую квантовую теорию магнетизма на основе общих законов микромира.

## 5. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНЕТИКОВ ПО ОСНОВНЫМ ОПЫТНЫМ ДАННЫМ

Как уже указывалось выше, магнетики по их магнитным свойствам можно разбить более или менее отчётливо на три основных класса: диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики. Однако каждый из этих трёх классов можно в свою очередь разделить на подгруппы в зависимости от более тонких черт их магнитных свойств.

### Диамагнетики

а) «Классические» диамагнетики: все инертные газы, ряд металлов (цинк, золото, ртуть и др.), неметаллические элементы (кремний, фосфор, сера и др.) и многие органические соединения. Восприимчивость их имеет нормальное малое значение  $\sim (0,1 - 10) \cdot 10^{-6}$  и практически не зависит от температуры (в некоторых случаях имеют место скачки, например, при температуре плавления).

б) «Аномальные» диамагнетики: висмут, галлий, сурьма, графит, иод, таллий,  $\gamma$ -фазы сплавов систем типа Cu-Zn и ряд других. Атомная восприимчивость этих диамагнетиков в  $10-100$  раз больше, чем у классических, и зависит от температуры. Кроме того, например у висмута, имеется ещё ряд аномалий: восприимчивость является периодической функцией поля, особенно сильно зависит от температуры и т. п.

в) Сверхпроводники: ряд металлов при очень низких температурах (от  $1^\circ \text{K}$  до  $\sim 10^\circ \text{K}$ ) обладает аномальными электрическими и магнитными свойствами. В частности, при пропускании через

ных электрического тока от посторонней э. д. с. они ведут себя подобно идеальным проводникам с нулевым сопротивлением (отсюда термин — сверхпроводники). Однако, повидимому, первичным свойством сверхпроводников является их особая магнитная природа. Опыт показывает, что внутри сверхпроводника (за исключением очень тонкого,  $\sim 10^{-5}$  см, поверхностного слоя) магнитная индукция всегда равна нулю, т. е.  $\mathbf{B} = 0$ . Это условие можно, на первый взгляд, на основании (4.7), свести к условию, что  $\mathbf{I} = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{H}$ . Таким образом, как будто бы следует, что сверхпроводники являются одновременно и сверхдиамагнетиками (или идеальными диамагнетиками) с колоссальной (по сравнению с нормальным диамагнетизмом) восприимчивостью  $\chi_{с. п.} = -\frac{1}{4\pi}$ . Надо заметить, однако, что такое отождествление сверхпроводника и сверхдиамагнетика носит лишь формальный характер. Дело в том, что сверхпроводник является телом, по поверхности которого циркулирует макроскопический ток. Этот ток экранирует толщу сверхпроводника от магнитных полей и поэтому там всегда  $\mathbf{B} = \mathbf{H} = 0$  (исключая поверхностный слой), а проницаемость  $\mu$  имеет обычное значение, близкое к единице. Никакой диамагнитной намагниченности внутри сверхпроводника нет. Его можно условно уподобить лишь одному атому или молекуле диамагнетика, в которых роль прецессии электронных оболочек играет поверхностный макроскопический ток<sup>30</sup>.

### Парамагнетики

а) Нормальный парамагнетизм свободных атомов, ионов или молекул, обладающих отличным от нуля результирующим моментом. Типичными представителями этой группы являются, например, газы,  $O_2$ , NO, платина, палладий, редкие земли, соли железа, кобальта и никеля, а также и сами эти ферромагнитные металлы при достаточно высоких температурах. Восприимчивость этих веществ зависит от температуры по закону Кюри

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (5.1)$$

( $C$  — константа Кюри). Однако точно этому закону подчиняются немногие парамагнетики ( $O_2$ , NO, сернистый гадолиний); большинство же из них подчиняются закону Кюри-Вейсса

$$\chi = \frac{C'}{T - \Delta}, \quad (5.2)$$

где константа  $\Delta$  может быть как больше, так и меньше нуля. При очень сильных внешних полях и при достаточно низких температурах магнитные свойства этих парамагнетиков сильно усложняются (явления насыщения, криомагнитные аномалии).

б) Парамагнетизм металлов, не зависящий от температуры: типичными представителями этой группы являются щелочные металлы (Li, Na, K, Rb). Они весьма слабо магнитны ( $\chi \sim 10^{-7} - 10^{-6}$ ), зависимость их намагниченности от поля строго линейна, и восприимчивость почти не зависит от температуры (по крайней мере до точки плавления).

в) Антиферромагнетики: к этому типу относятся кристаллические тела из элементов переходных групп или из их химических соединений и сплавов. Возможность такого типа парамагнетиков следует из современной теории ферромагнетизма (см. § 10). Все они обладают некоторой критической температурой (антиферромагнитная точка Кюри  $\Theta_{а. ф.}$ ), выше которой они ведут себя почти как нормальные парамагнетики, подчиняющиеся закону Кюри-Вейсса с  $\Delta < 0$ . Ниже этой температуры их восприимчивость снова падает и стремится к нулю при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ , т. е. при  $T = \Theta_{а. ф.}$  восприимчивость имеет максимум, здесь же наблюдаются максимумы аномалий и других свойств антиферромагнетиков (например, теплоёмкости). К этой группе магнетиков относятся соединения марганца ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnS}$ ), хрома ( $\text{NiCr}$ ,  $\text{CrS} - \text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ванадия ( $\text{VO}_2$ ) и железа ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS} - \text{FeS}_2$ ).

г) Метамагнетики. Недавно было обнаружено, что в парамагнитных солях типа  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  имеется ряд аномалий при очень низких температурах. А именно, при относительно небольших значениях намагниченности (по сравнению с ферромагнетиками) восприимчивость этих солей даёт резкую зависимость от поля, от температуры и наблюдается типичное для ферромагнетиков явление магнитного гистерезиса.

### Ферромагнетики

Эта группа веществ качественно обладает более однородными свойствами. Для всех них характерен вид кривой намагничивания и петли гистерезиса, изображённые на рис. 21. Разделить их можно по чисто количественному признаку: ферромагнетики, у которых площадь петли не очень велика, и коэрцитивная сила не превышает десятков эрстед, — принято называть мягкими ферромагнитными веществами, а ферромагнетики с широкой петлёй гистерезиса и с коэрцитивной силой в сотни и даже тысячи эрстед называют жёсткими или высококоэрцитивными ферромагнитными материалами.

## 6. ДИАМАГНЕТИЗМ

### а) Теория

Причиной диамагнитных свойств вещества является эффект электромагнитной индукции элементарных молекулярных токов, вызываемый в атомных электронных оболочках внешним магнитным полем. Поэтому явление диамагнетизма универсально и присуще всем телам без исключения. Однако во многих случаях мы не наблюдаем этого

явления; ибо слабый диамагнитный эффект может маскироваться более сильным парамагнитным намагничиванием (см. § 8).

Диамагнетизм наблюдается во всех тех случаях, когда атомы, ионы или молекулы не имеют результирующего магнитного момента, т. е. находятся в  $S_0$  или  $\Sigma_0$  состояниях (см. § 2). Вещества, состоящие из таких частиц, будучи помещёнными во внешнее магнитное поле, теряют свою магнитную нейтральность. Магнитное поле вызывает индукционное действие и электронная оболочка приобретает добавочную угловую скорость ларморовской прецессии (см. (2.23)) и соответствующий ей магнитный момент, направленный против поля и равный, согласно (2.3),

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 S}{4\pi m c^2} H, \quad (6.1)$$

Заменяя в (6.1)  $S$  — площадь проекции орбиты на плоскость, перпендикулярную магнитному полю  $H$ , через  $\pi \bar{r}_1^2$ , где  $\bar{r}_1^2$  — среднее по времени от квадрата радиуса проекции электронной орбиты, и замечая, что для сферически симметричной электронной оболочки атома  $\bar{r}^2 = \frac{3}{2} \bar{r}_1^2$ , находим

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 H}{6m c^2} \sum_{n=1}^Z \bar{r}_n^2, \quad (6.2)$$

где сумма идёт по всем  $Z$  электронам данного атома.

Таким образом, для атомной диамагнитной восприимчивости получаем:

$$\chi_A = -\frac{N e^2}{6m c^2} \sum_{n=1}^Z \bar{r}_n^2 = -2,832 \cdot 10^{10} \sum_{n=1}^Z \bar{r}_n^2. \quad (6.3)$$

Здесь  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  число Авогадро. Из (6.3) видно, что диамагнетизм зависит от радиусов электронных орбит и поэтому не зависит от температуры. Полагая  $\bar{r}_n^2 \sim 10^{-16}$  см, находим, что  $\chi_A \sim \sim 10^{-6} Z$  — в качественном согласии с опытом.

Квантовомеханическая теория диамагнетизма была разработана Ван-Флеком<sup>28</sup>. В случае атомов и молекул со сферически симметричной электронной оболочкой получается та же формула (6.3), только вычисление  $\bar{r}_n^2$  производится по законам квантовой механики. Если условие сферической симметрии нарушается, то к правой части (6.3) добавляется положительный член (парамагнитный!), который несколько снижает абсолютную величину  $\chi_A$ .

Классическая теория не давала возможности вычислить  $\chi_A$  для диамагнитных молекулярных газов. Квантовая механика, по крайней мере в принципе, даёт возможность получить полное решение зада-

чи, а в случае простейших молекул (например  $H_2$ ) даёт и количественно правильный результат. Согласно Ван-Флеку<sup>28</sup>, молярная диамагнитная восприимчивость многоатомных молекул, не имеющих результирующего магнитного момента, равна

$$\chi_M = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_n \overline{r_n^2} + \frac{2}{3} N \sum_{n' \neq n} \frac{[m^0(n', n)]^2}{h\nu(n', n)}, \quad (6.4)$$

где  $m^0(n', n)$  — недиагональный матричный элемент момента количества движения молекулы,  $\nu(n', n)$  — частота ( $h\nu$  — энергия), соответствующая переходу из состояния  $n'$  в состояние  $n$ . Оба члена (6.4)

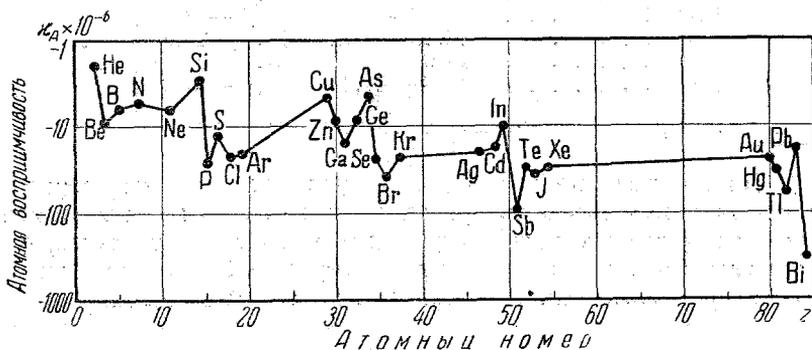


Рис. 23. Атомная диамагнитная восприимчивость элементов при комнатной температуре.

$\sim 10^{-6}$ . Следовательно,  $\chi_M$  мала и не зависит от температуры. Вещество диа- или парамагнитно в зависимости от того, какой из членов (6.4) больше.

### б) Основные экспериментальные данные

В силу малости диамагнитного эффекта его измерение представляет известные экспериментальные трудности. Наиболее совершенная методика измерения диамагнитной восприимчивости газов и паров разработана советскими физиками Янусом и Шуром<sup>31</sup>.

1) Диамагнетизм атомов. На рис. 23 показан график атомных восприимчивостей диамагнитных элементов по последним экспериментальным данным. Типичными представителями одноатомных диамагнитных газов являются инертные газы. В таблице IV приведены экспериментальные и теоретически вычисленные значения атомных восприимчивостей этих веществ по данным различных исследователей<sup>32</sup>. Из таблицы IV видно, что  $\chi_A$  закономерно растёт с атомным номером элемента и что расчётные значения достаточно близки к

наблюдаемым. Кроме инертных газов, Шуром<sup>31</sup> измерена  $\chi_A$  у одноатомного пара ртути. Она оказалась равной  $-78,2 \cdot 10^{-6}$ , теоретический же расчёт даёт величину  $-84,6 \cdot 10^{-6}$ .

Таблица IV

Элемент	$-\chi_A \cdot 10^6$ опыт	$-\chi_A \cdot 10^6$ теория
He . . . . .	1,88 — 1,91	1,54 — 1,90
Ne . . . . .	6,66 — 7,65	5,7 — 8,6
Ar . . . . .	18,13 — 19,72	18,9 — 24,8
Kr . . . . .	28,02 — 29,2	31,7 — 42,0
Xe . . . . .	42,40 — 44,1	48,0 — 66,0

2) Диамагнетизм ионов. Теория даёт те же формулы для расчёта диамагнитной восприимчивости ионов, как и для атомов. Однако эксперимент в данном случае всегда даёт или молекулярную восприимчивость (если исследуется молекулярный газ), или восприимчивость раствора, или, наконец, восприимчивость твёрдого кристалла. Поэтому в определениях ионной восприимчивости всегда имеется некоторая неточность, связанная с влиянием сил связи между ионом и окружающими его атомами на диамагнитную восприимчивость. С другой стороны, сравнивая магнитные восприимчивости, полученные для ионов из измерений для различных их соединений, а также с их атомной восприимчивостью, мы можем получить определённые сведения о силах связи между ионами и о роли валентных электронов в диамагнетизме. Так, например, Шур<sup>31</sup> получил для атомной восприимчивости паров ртути величину  $-78,2 \cdot 10^{-6}$ , которая почти вдвое больше, чем экспериментальное<sup>31</sup> значение  $\chi_A$  иона  $Hg^{++}$ , которое равно  $-40,4 \cdot 10^{-6}$ . Это указывает на существенную долю, вносимую валентными электронами в диамагнетизм ртути.

Диамагнетизм многих солей, например  $NaCl$  и т. п., объясняется тем, что ионы (в данном случае  $Na^+$  и  $Cl^-$ ), из которых они построены, имеют замкнутую электронную оболочку, близкую к оболочке атомов инертных газов (для  $Na^+$  и  $Cl^-$  это будут соответственно  $Ne$  и  $Ar$ ). Измерения производятся обычно или над твёрдыми солями, или чаще над растворами (водными). Несмотря на указанную выше неточность, связанную с косвенностью определения ионной восприимчивости, последняя, определённая разными способами, оказывается достаточно постоянной.

На рис. 24 показана зависимость ионной восприимчивости для ионов подобной структуры от числа  $n$  электронов в оболочке иона.

Более резкий рост в интервале от  $n=10$  до  $n=18$  связан, повидимому, с ростом ионного радиуса (см. (6.3)). Ионы с одним значением  $n$ , но принадлежащие разным кривым рис. 24 (например  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ), отличаются друг от друга зарядом ядра  $+Ze$ . При этом, чем больше  $Z$ , тем сильнее «притяжение» электронного облака

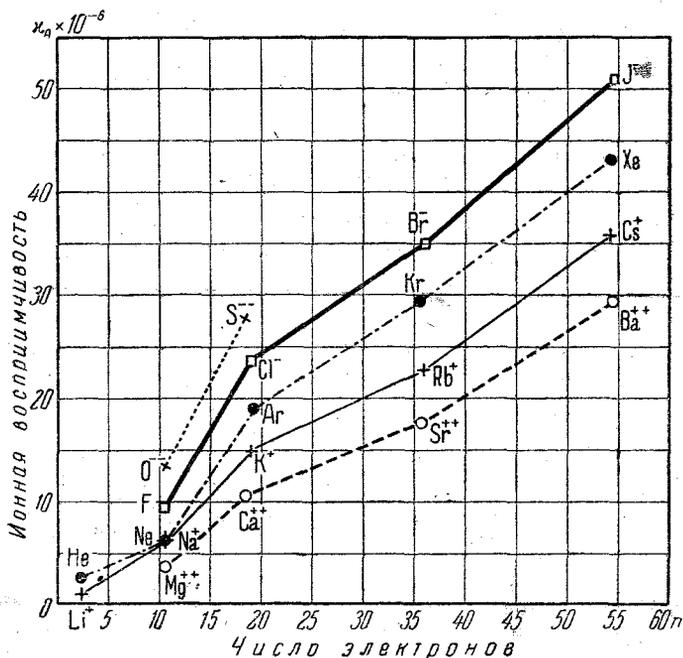


Рис. 24. Зависимость ионной диамагнитной восприимчивости ионов подобной структуры от числа электронов ( $n$ ) в оболочке атома.

к ядру и тем меньше  $\sum_{n=1}^Z r_n^{-2}$  в (6.3). Диамагнетизм ионных растворов, в общем, следует правилу аддитивности

$$\chi_{\text{раств}} = C_s \chi_s + (1 - C_s) \chi_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $\chi_s$  и  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  соответственно восприимчивость соли и воды, а  $C_s$  — концентрация соли.

Однако из этого правила могут быть и исключения, как это показано, например, на рис. 25<sup>82</sup> для раствора  $\text{LiCl}$ , восприимчивость которого даёт заметные отклонения от правила аддитивности.

3) Диамагнетизм молекул. Расчёт молекулярной восприимчивости для двухатомных молекул (кроме  $\text{H}_2$ ), а также для более сложных, представляет большие трудности. Шуром<sup>81</sup> была измерена

восприимчивость паров молекулярного брома  $\text{Br}_2$ , которая оказалась равной  $-74 \cdot 10^{-6}$ . Теоретические данные для ионов брома  $\text{Br}^-$  и  $\text{Br}^+$  в сумме дают значения в пределах  $(-62,24 \div -89,81) \cdot 10^{-6}$ , что довольно хорошо совпадает с найденной величиной молекулярной восприимчивости брома.

Особый интерес привлекает измерение диамагнитной восприимчивости воды  $^{32}(\text{H}_2\text{O})$ , ибо она очень часто используется для целей градуировки аппаратуры и в качестве растворителя. Величина её восприимчивости при  $20^\circ\text{C}$  равна  $\chi_{\text{M}} = -0,7218 \cdot 10^{-6}$  с точностью

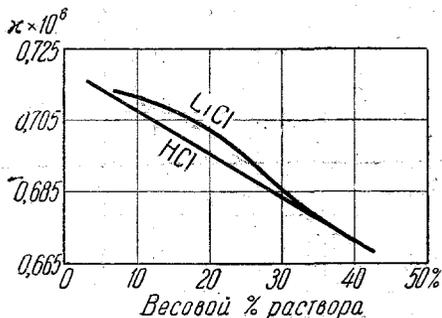


Рис. 25. Зависимость диамагнитной восприимчивости от концентрации водного раствора.

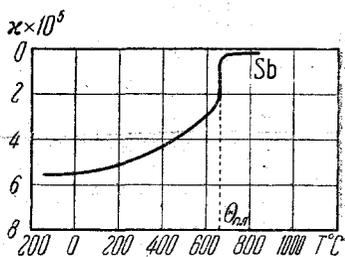


Рис. 26. Зависимость удельной диамагнитной восприимчивости сурьмы от температуры.

до  $\pm 0,0007$ . Очень тщательно исследована температурная зависимость восприимчивости воды. Температурный коэффициент  $\frac{1}{\chi_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{d\chi_{\text{H}_2\text{O}}}{dT}$  монотонно падает от  $2,9 \cdot 10^{-4}$  при  $5^\circ\text{C}$  до  $0,62 \cdot 10^{-4}$  при  $70^\circ\text{C}$ .

Полагают, что причиной этой весьма слабой температурной зависимости восприимчивости воды является деполимеризация молекул воды с температурой, которая вызывает небольшие изменения в структуре электронной оболочки молекулы воды. Такого рода изменения должны происходить наиболее резко при плавлении и испарении, что в некоторых случаях действительно приводит к сильному изменению диамагнитной восприимчивости, например при плавлении сурьмы  $^{43}$  (см. рис. 26).

На основе анализа многочисленных опытных данных по измерениям диамагнитной восприимчивости соединений, особенно органических, Паскаль  $^{31}$  предложил эмпирическую формулу

$$\chi_{\text{M}} = \sum n_{\text{A}} \chi_{\text{A}} + \lambda,$$

где  $n_{\text{A}}$  — число атомов данного сорта в молекуле,  $\chi_{\text{A}}$  — их атомная восприимчивость и  $\lambda$  — поправка, которая может быть положительной или отрицательной и которая зависит от природы химических

связей между атомами в молекуле. Так, например, согласно Паскалю, атом углерода входит в состав молекулы с  $\chi_C = -6,0 \cdot 10^{-6}$ , атом кислорода с  $\chi_O = -4,6 \cdot 10^{-6}$ ; двойная связь  $C=O$  понижает, по Паскалю, диамагнетизм на величину  $\lambda_2 = 6,35 \cdot 10^{-6}$ , а тройная связь должна дать гораздо меньшее значение. С другой стороны, опыты Шура<sup>31</sup> дали:

$$\chi_M(CO) = -11,8 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом,  $\lambda_{CO} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ , что говорит в пользу наличия тройной связи в молекуле CO.

Следует отметить, что как ионный, так и молекулярный диамагнетизм в кристаллическом состоянии обладают свойством магнитной анизотропии, которая вызвана силами магнитного взаимодействия между электронами кристалла.

### в) Диамагнетизм металлов

Металлы составляют довольно значительную группу диамагнетиков. Согласно последним экспериментальным данным эта группа включает в себя до 20 металлов. В таблице V<sup>32</sup> приведены названия этих металлов и величина их атомной восприимчивости  $\chi_A$ .

Можно с известным приближением принять, что в диамагнетизме твёрдых и жидких металлов наряду с атомными остовами (ионами) принимают особое участие и валентные электроны. Эти послед-

Таблица V

Атомная восприимчивость диамагнитных металлов при 20° С

Металл	$\chi_A \cdot 10^6$	Металл	$\chi_A \cdot 10^6$
Медь . . . . .	- 5,4	Индий . . . . .	-12,36
Серебро . . . . .	-21,56	Таллий ( $\alpha$ ) . . . . .	-49,05
Золото . . . . .	-29,59	Германий . . . . .	- 8,9
Бериллий . . . . .	- 9,02	Свинец . . . . .	-24,86
Цинк . . . . .	-10,26	Мышьяк . . . . .	- 5,5
Кадмий . . . . .	-19,6	Сурьма . . . . .	-107
Ртуть . . . . .	-33,8	Висмут . . . . .	-285
Бор . . . . .	- 6,7	Селен . . . . .	-26,5
Галлий . . . . .	-16,8	Теллур . . . . .	-40,8

ние в кристаллической решётке металлов образуют своего рода «газ» электронов проводимости. Если сравнить наблюдаемую диамагнитную восприимчивость металлов с диамагнитной восприимчивостью их ионов, полученной из наблюдений над солями, содержащими эти ионы, и их растворами, то всегда  $|\chi_A| < |\chi_{ион}|$ . Так, например, для меди  $\chi_A = -5,5 \times 10^{-6}$ , а ионная восприимчивость меди ( $Cu^+$ ) равна  $\chi_{ион} = -18,0 \cdot 10^{-6}$ , для золота соответственно имеем  $-29,59$  и  $-21,56$ , для серебра  $-45,8$  и  $-31,0$ .

Этот факт был впервые обнаружен ещё в 1923 г. Я. Г. Дорфманом<sup>33</sup>, который тогда же высказал предположение, что электроны проводимости обладают парамагнитным эффектом.

Поскольку диамагнетизм металлов, как правило, не зависит от температуры, то согласно Дорфману не должен зависеть от температуры и парамагнетизм электронов проводимости. Эти соображения Дорфмана были полностью подтверждены дальнейшим развитием квантовой теории металлов. Однако электроны проводимости обладают не только парамагнетизмом, но так же и диамагнетизмом. По общей теореме классической статистики Ван-Левен — Терлецкого (см. § 5) диамагнитная восприимчивость электронного газа должна была бы равняться нулю. Согласно Бору<sup>34</sup>, в случае металлического образца конечных размеров исчезновение

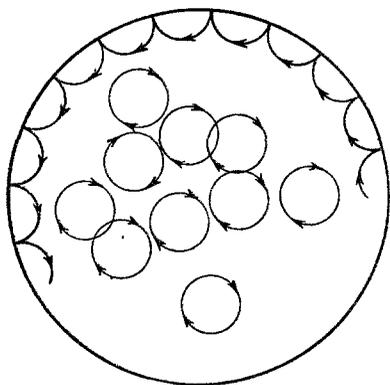


Рис. 27. К «классическому» доказательству исчезновения диамагнетизма свободных электронов (по Бору).

диамагнитного эффекта наглядно объясняется тем, что наведённый во внешнем поле диамагнитный момент электронов внутри металла (см. рис. 27) полностью компенсируется обратным моментом «ломаной траектории» электронов, испытывающих отражение от граничных поверхностей образца. Этот же вывод следует и из энергетических соображений. Магнитное поле, действуя на движение электронов, не меняет абсолютную величину их скорости, а лишь искривляет их траекторию. Поэтому кинетическая энергия электронов остаётся неизменной при включении поля. Ландау<sup>35</sup> открыл замечательный факт, что трансляционное движение свободных электронов обладает отличным от

нуля диамагнитным эффектом. Если мы рассматриваем действие магнитного поля на классический газ свободных электронов, то можно сказать, что, благодаря искривлению траекторий электронов в поле, проекция их движения на плоскость, перпендикулярную к направлению магнитного поля, имеет вид замкнутых окружностей, т. е. носит периодический характер. При переходе к квантовой механике всякое классическое периодическое движение «квантуется» и поэтому при включённом магнитном поле свободные электроны будут менять свою энергию, и в результате будет иметь место отличный от нуля диамагнитный эффект.

Пусть поле направлено вдоль оси  $z$ , согласно классической теории ларморовская частота равна (2.23):

$$\omega_H = \frac{eH}{2\pi mc}.$$

Круговое прецессионное движение вокруг оси можно разложить на

сумму двух взаимно перпендикулярных линейных периодических движений вдоль осей  $x$  и  $y$ . Квантовая механика приводит к тому<sup>86</sup>, что в случае таких движений (линейный гармонический осциллятор) имеет место дискретный спектр энергий

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \nu_H = \frac{e\hbar}{mc} H (n + 1/2) = 2 \mu_B H (n + 1/2), \quad (6.5)$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  — квантовое число осциллятора. Движение электронов вдоль оси  $z$  не изменяется полем, остаётся свободным и не квантуется, его энергия равна  $p_z^2/2m$ , где  $p_z$  — слагающая импульса электрона вдоль оси  $z$ . Полная энергия равна

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + 2 \mu_B H (n + 1/2). \quad (6.6)$$

Характер такого «частичного квантования» энергии свободных электронов в поле можно наглядно представить себе следующим образом.

В отсутствии магнитного поля, энергетический спектр, отвечающий слагающей движения свободного электрона в плоскости  $(x, y)$

[энергия этого движения равна  $(p_x^2 + p_y^2)/2m$ ], непрерывный, что изображено сплошной полосой в левой части рис. 28. В присутствии же поля весь спектр разбивается на отдельные узкие полосы шириной  $\Delta E = 2 \mu_B H [(n + 1 + 1/2) - (n + 1/2)] = 2 \mu_B H$ , каждая из которых превращается в один дискретный уровень, соответствующий среднему уровню

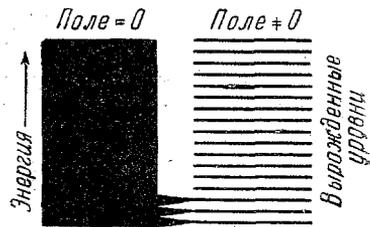


Рис. 28. Схематическое изображение квантования энергетических уровней в двухмерной системе в магнитном поле.

полоски в непрерывном спектре (правая часть рис. 28). Таким образом, каждый дискретный уровень ( $2 \mu_B H$ )-кратно вырожден. Для определения намагнитченности такого диамагнитного электронного газа нам надо

вычислить прежде всего фазовую сумму  $Z$  (см. (4.21)). Для этой цели надо найти статистические веса состояний, т. е., иными словами, определить их число в объёме фазового пространства в виде цилиндрического кольца высотой  $dp_z$ , радиуса  $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$  и толщины  $dp$ . Объём этого кольца равен  $2\pi p dp dp_z$ .

Согласно (6.6), в квантовой механике  $\frac{p^2}{2m} \rightarrow E - \frac{p_z^2}{2m} = 2 \mu_B H (n + 1/2)$  и  $p dp \rightarrow 2m \mu_B H \Delta n = 2m \mu_B H$ . Если ещё вспомнить, что величина элементарной ячейки в фазовом пространстве равна  $h^3/V$ , где  $V$  — объём металла, и учесть спин электрона, то в результате для статистического веса будем иметь, заменяя  $\mu_B$  по (1.2'),

$$g_n = \frac{2VeH}{ch^2} dp_z. \quad (6.7)$$

Подставляя (6.7) и (6.6) в формулу (4.21) для фазовой суммы, находим:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{2eV}{ch^2} e^{-\frac{[\mu_B H (2n+1) + \frac{p_z^2}{kT}]}{kT}} = \frac{eVH}{ch^2} \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{\operatorname{sh} \frac{\mu_B H}{kT}}. \quad (6.8)$$

По (4.19) для намагниченности получаем:

$$I = NkT \frac{d \ln Z}{dH} = -N\mu_B \left[ \operatorname{cth} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_B H} \right]. \quad (6.9)$$

В случае слабых полей и не очень низких температур, т. е. при условии

$$H\mu_B \ll kT,$$

(6.9) принимает более простой вид, и для диамагнитной восприимчивости электронного газа получаем:

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{1}{3} \frac{N\mu_B}{kT}. \quad (6.10)$$

Ниже мы покажем (см. § 8), что парамагнитный эффект, обусловленный спиновыми магнитными моментами электронного газа, даёт восприимчивость

$$\chi_{\text{пара}} = +\frac{N\mu_B}{kT}, \quad (6.11)$$

т. е. величину, по абсолютному значению в три раза большую, чем  $\chi_{\text{диа}}$ .

Следует заметить, что мы при выводе (6.10) допустили существенную неточность, так как считали, что электронный газ подчиняется классической статистике, в то время как он подчиняется статистике Ферми. Можно однако из (6.10) получить правильное выражение для  $\chi_{\text{диа}}$  элементарным путём, не производя заново статистический расчёт. Из характера распределения Ферми следует, что электронный газ при всех температурах вплоть до температуры испарения металла, как правило, сильно вырожден. Поэтому «классически» (в смысле статистики) ведут себя лишь электроны в узкой зоне размытости вблизи спада Ферми. Число этих электронов в первом приближении даётся формулой

$$N' = N \frac{T}{\Theta}, \quad (6.12)$$

где  $T$  — абсолютная температура, а  $\Theta$  — температура вырождения, связанная с числом частиц электронного газа известным соотношением<sup>34</sup>:

$$\Theta = \frac{h^2}{2mk} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.13)$$

Подставляя (6.13) в (6.12) и затем в (6.10) вместо  $N$ , находим:

$$\chi_{\text{диа}} = - \frac{4m\mu_0^2}{\hbar^2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{3/2} N^{1/3} \quad (6.14)$$

т. е. выражение, которое получил Ландау<sup>35</sup>. Формула (6.14) показывает, что квантовый газ свободных электронов обладает диамагнитным эффектом, который также нельзя непосредственно наблюдать, ибо он перекрывается в три раза более сильным положительным спиновым парамагнетизмом (см. ниже § 8).

Приведённый выше расчёт не учитывает, что электроны проводимости в решётке металла не образуют газа «свободных» частиц, а находятся под сильным воздействием периодического потенциала ионов. В первом приближении это можно учесть тем, что в (6.14) вместо массы электрона  $m$  подставить его эффективную массу  $m^*$  ( $\neq m$ ). Более точный расчёт<sup>37</sup> показывает, что диамагнитная восприимчивость металла действительно состоит из суммы диамагнитной восприимчивости ионов, электронов проводимости [в пределе слабой связи переходящей в (6.14)] и, наконец, ещё одного добавочного члена (определяемого величиной взаимодействия электронов и ионов и в предельных случаях сильной и слабой связи также исчезающего).

Аномальная величина и температурная зависимость диамагнетизма висмута (см. выше таблицу V) находят своё объяснение в специфическом характере электронного энергетического спектра этого металла, обладающего кристаллической решёткой, не типичной для подавляющего большинства металлов. Кроме того, было обнаружено периодическое изменение диамагнитного момента при изменении напряжённости магнитного поля в области низких температур. Это явление можно количественно объяснить, если отказаться от ограничения, обусловленного неравенством  $H\mu_B \ll kT$ , и провести строгое квантовомеханическое решение. Качественно это можно понять, если обратиться к рис. 28. Степень вырождения дискретных уровней определяется величиной магнитного поля по (6.7). Если это число больше, чем полное число электронов  $N$ , то они все «уместятся» на одном уровне с  $n = 0$ ; с уменьшением поля число мест на уровне уменьшается и может стать меньше  $N$ , тогда электроны начнут перебираться на следующий уровень с  $n = 1$  и т. д. Поэтому и магнитные свойства электронов должны периодически меняться с изменением величины магнитного поля, при этом восприимчивость может менять не только величину, но и знак, что и наблюдается на опыте<sup>38</sup>.

## 7. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Своеобразие и существенное значение магнитных свойств сверхпроводников — этого особого состояния некоторых металлов и сплавов при очень низких температурах — уже достаточно ясно видно из самого факта влияния магнитного поля на фазовый переход веществ

из нормального в сверхпроводящее состояние. Это влияние прежде всего заключается в смещении, с ростом внешнего магнитного поля, температуры  $\Theta_{\text{сп}}$  фазового перехода сверхпроводник  $\leftrightarrow$  нормальный металл в сторону более низких температур, т. е. иными словами, эта температура является функцией поля  $\Theta_{\text{сп}}(H)$  и

$$\frac{d\Theta_{\text{сп}}(H)}{dH} < 0. \quad (7.1)$$

На рис. 29 схематически изображена фазовая диаграмма на плоскости  $H, T$  кривой  $\Theta_{\text{сп}}(H)$ . При  $H=0$  температура фазового перехода максимальная  $\Theta_{\text{сп}}(0)$ , с ростом поля она монотонно убывает и при некотором максимальном критическом значении магнитного поля  $H_k^0$  и выше его  $\Theta_{\text{сп}}(H)=0$  ( $H \geq H_k^0$ ), т. е. сверхпроводящей фазы вообще ни при каких температурах не существует. В различных сверхпроводниках кривые температуры фазового перехода  $\Theta_{\text{сп}}(H)$  или кривые критического поля  $H_k(T)$  пересекают оси  $T$  и  $H$  при разных значениях  $\Theta_{\text{сп}}(0)$  и  $H_k(0)$ ,

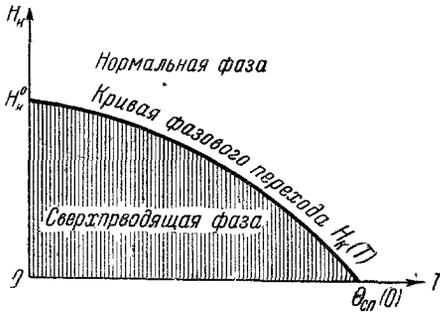


Рис. 29. Схематическая фазовая диаграмма для сверхпроводника на плоскости  $H-T$ .

которые являются характерными константами сверхпроводящего состояния каждого данного вещества. Численные значения температуры  $\Theta_{\text{сп}}(0)$  в разных телах колеблются в пределах от долей градуса до  $10^\circ \text{K}$ , а  $H_k(0)$  от сотни до нескольких тысяч эрстед.

При  $H=0$  фазовый переход из нормального в сверхпроводящее состояние является типичным фазовым переходом 2-го рода, при котором нет прерывного изменения удельного объема и нет скрытой теплоты превращения. В присутствии же магнитного поля ( $H \neq 0$ ) это превращение становится фазовым переходом 1-го рода и поэтому появляется скрытая теплота. Если через  $F_n^0$  обозначить свободную энергию нормального, а через  $F_{\text{сп}}^0$  — сверхпроводящего состояния при  $H=0$ , то в точке фазового перехода имеет место равенство

$$F_{\text{сп}}^0(\Theta_{\text{сп}}^0) = F_n^0(\Theta_{\text{сп}}^0), \quad (7.2)$$

кроме того, при  $\Theta_{\text{сп}}^0$  равны и энтропии обеих фаз

$$S_{\text{сп}}^0(\Theta_{\text{сп}}^0) = S_n^0(\Theta_{\text{сп}}^0); \quad (7.3)$$

это и означает, что нет скрытой теплоты превращения.

В присутствии магнитного поля ( $H \neq 0$ ) равенство (7.2) должно быть заменено, в случае массивных образцов, толщина которых  $> 10^{-5}$  см, другим<sup>30,39</sup>:

$$F_H^0(\theta_{\text{сп}}) = F_{\text{сп}}^0(\theta_{\text{сп}}) + \frac{H_k^2(\theta_{\text{сп}})}{8\pi}. \quad (7.4)$$

Из (7.4) видно, что при  $H \neq 0$  свободная энергия нормальной фазы практически не меняется (слабомагнитные тела!), а свободная энергия сверхпроводящего состояния существенно зависит от магнитного поля. В этом случае скрытая теплота отлична от нуля и вместо (7.3), в силу (7.4), имеем:

$$Q = T(S_H^0 - S_{\text{сп}}) = -\frac{TH_k dH_k}{4\pi dT}. \quad (7.5)$$

Согласно (7.1)  $dH_k/dT < 0$  и, следовательно,  $Q > 0$ , т. е. при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее, тепло поглощается, а при обратном — выделяется.

Такое существенное влияние внешнего магнитного поля на самый процесс возникновения сверхпроводящего состояния тесно связано с магнитными свойствами этой фазы. Многочисленные опыты, начиная с 1933—1934 гг. (Мейснер-Оксенфельд, Рябинин-Шубников), показали, что внутри массивных сверхпроводников

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} = 0. \quad (7.6)$$

С другой стороны, ещё со времени открытия явления сверхпроводимости (1911) считалось, что первичным свойством сверхпроводников является отсутствие в них электрического сопротивления. Допущенная справедливость закона Ома, из этого предположения сразу следует, что внутри сверхпроводника равно нулю электрическое поле

$$\mathbf{E} = 0. \quad (7.7)$$

Но тогда из уравнения Максвелла (закон индукции)

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (7.8)$$

следует, что  $B = \text{const}$ . Из этого вывода, казалось бы, можно ожидать, что в сверхпроводниках должен быть так называемый эффект «замораживания» магнитного поля, которое существовало в металле при  $T > \theta_{\text{сп}}$ . Опыт, однако, показал, что имеет место (7.6), т. е. магнитное поле не «замораживается», а «выталкивается» из сверхпроводника. (7.6) не является следствием (7.7) и должно с равным правом считаться первичным свойством сверхпроводника.

Если рассматривать сверхпроводник в форме цилиндра при  $T < \theta_{\text{сп}}^0$ , то его «кривая намагничивания», при поле, параллельном оси цилиндра, имеет вид (считаем, что нормальная фаза слабомагнит-

на, т. е.  $\mu \sim 1$  и  $H = B$ ), изображённый на рис. 30. При  $H \leq H_k(T)$   $B = 0$ , а при  $H \geq H_k(T)$   $B = H$ . В реальных цилиндрических сверхпроводниках, в силу неизбежных примесей и искажений кристаллической решётки, картина кривой  $B(H)$  усложняется — имеет место явление магнитного гистерезиса. Однако чем чище материал, тем гистерезис менее ярко выражен.

Более детальное рассмотрение магнитных свойств сверхпроводников показывает, что магнитное поле проникает внутрь сверхпроводника на заметную глубину

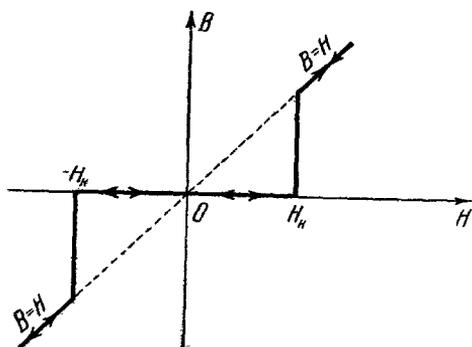


Рис. 30. Кривая намагничивания сверхпроводящего цилиндра (бесконечно длинного) при поле, параллельном его оси

ка на заметную глубину  $\sim 10^{-5}$  см (т. е. на тысячи межатомных расстояний!), поэтому в очень тонких сверхпроводящих плёнках, толщина которых не превышает  $10^{-4} - 10^{-5}$  см, строго говоря, уже нельзя говорить о том, что (7.6) имеет место.

В § 5 уже указывалось, что не оснований отождествлять сверхпроводник со «сверх»-диамагнетиком. Равенство нулю магнитного поля внутри массивного сверхпроводника является результатом того, что при включении внешнего поля или при охлаждении тела в присутствии поля до температуры ниже критической  $\Theta_{cp}(H)$  в поверхностном слое сверхпроводника начинает течь макроскопический электрический ток. Магнитное поле этого тока внутри тела обратно по направлению внешнему полю и в сумме эти поля в толще сверхпроводника дают результирующее поле, равное нулю. Таким образом, можно сказать, что в сверхпроводниках внешнее магнитное поле экранируется поверхностным макротокком. В «идеальной» диамагнетике  $B = 0$  потому, что, во всём его объёме существует «обратная» внешнему полю диамагнитная намагниченность  $I = -\frac{1}{4\pi} H$ , а само

внешнее поле  $H$  при этом не равно нулю. Уравнения электродинамики в случае сверхпроводников имеют место с тем лишь отличием от нормальных сред, что к закону Ома, связывающему плотность электрического тока с вектором электрического поля, добавляется система уравнений. Прежде всего предполагается, что суммарный электрический ток  $\mathbf{j}$  в сверхпроводнике в общем случае складывается из сверхпроводящего тока  $\mathbf{j}_{cp}$  и нормального тока  $\mathbf{j}_n$ , т. е.

$$\mathbf{i} = \mathbf{j}_{cp} + \mathbf{j}_n, \quad (7.9)$$

где

$$\mathbf{j}_n = \sigma \mathbf{E}, \quad (7.10)$$

а  $\mathbf{j}_{сн}$  удовлетворяет новым уравнениям:

$$\frac{\partial \Delta \mathbf{j}_{сн}}{\partial t} = \mathbf{E}, \quad (7.11)$$

$$\text{rot } \Delta \mathbf{j}_{сн} = -\frac{1}{c} \mathbf{H}, \quad (7.12)$$

где  $\Delta$  — новая характерная постоянная для сверхпроводящего состояния<sup>\*</sup>).

Если применить уравнения электродинамики и (7.11), (7.12), например, для плоского массивного сверхпроводника, то поле в нём убывает по нормали к поверхности внутрь тела по закону<sup>80</sup>

$$H = H_0 e^{-x/\delta}, \quad (7.13)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности,  $H_0$  — поле на поверхности, а  $\delta$  — постоянная, определяющая глубину проникновения магнитного поля в сверхпроводник, связанная с постоянной  $\Delta$  формулой

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta c^2}{4\pi}}. \quad (7.14)$$

При  $T \rightarrow \Theta_{сн}$   $\delta \rightarrow \infty$ , а следовательно и  $\Delta \rightarrow \infty$ , таким образом при  $T = \Theta_{сн}$  сверхпроводящий ток равен нулю, как это следует из (7.11) и (7.12).

Кривая намагничивания сверхпроводника, изображённая на рис. 30, имеет такой простой вид лишь для тел в форме достаточно длинного цилиндра или стержня с боковыми поверхностями, параллельными внешнему магнитному полю. Если же форма тела иная, например шар или тот же цилиндр, но с образующими, расположенными под прямым углом к направлению внешнего поля, то такие сверхпроводящие тела, находясь во внешнем поле, будут его искажать в той или иной степени. В случае шарообразного сверхпроводника можно сказать, что его искажающее влияние на внешнее поле  $H_0$  вне его объёма (внутри  $H = 0!$ ) эквивалентно полю магнитного диполя, помещённого в центре шара и имеющего момент

$$\mathbf{M} = -\frac{R_0^3 \mathbf{H}_0}{2}$$

( $R_0$  — радиус шара). Таким образом, суммарное поле вне шара равно

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{H}_0 + \frac{3(\mathbf{R}\mathbf{M})\mathbf{R}}{R^5} - \frac{\mathbf{M}}{R^3}. \quad (7.15)$$

<sup>\*</sup> В очень грубой, так называемой инерционной модели сверхпроводника (трактуемого там как идеальный проводник с  $\sigma \rightarrow 0$ )  $\Delta = (m/e^2)n$ , где  $n$  — число электронов, участвующих в сверхпроводящем токе.

На экваторе шара ( $b - b$  на рис. 31) мы будем иметь максимальное значение внешнего поля

$$H_{e_{\max}} = \frac{3}{2} H_0, \quad (7.16)$$

тогда как на полюсах ( $a - a$  на рис. 31) имеем минимальное значение, равное нулю.

Существование неоднородного магнитного поля вокруг сверхпроводников можно очень наглядно показать, используя явление так называемого парения магнитов. На это обстоятельство впервые указал Аркадьев<sup>42</sup>, который осуществил эффектный опыт парения постоянных магнитиков из железо-никель-алюминиевого сплава над сверхпроводящим образцом из свинца.

Аналогичное явление будет иметь место для тела любой формы с размагничивающим фактором, отличным от нуля для направления, параллельного внешнему полю. Характерной особенностью

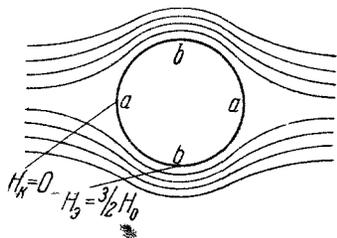


Рис. 31. Искажение однородного внешнего магнитного поля  $H_0$  сверхпроводящим шаром.

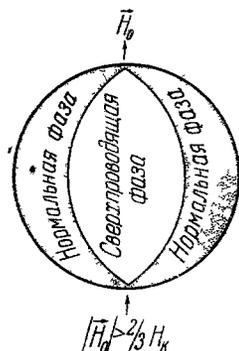


Рис. 32. Неверная картина разделения шара на нормальную и сверхпроводящую фазы при внешнем поле  $|H_0| > \frac{2}{3} H_k$ .

процесса «намагничивания» таких сверхпроводников является то, что при постепенном увеличении напряжённости внешнего магнитного поля оно достигнет критического значения не сразу по всей поверхности тела. Для шара, например, критическое поле будет достигнуто прежде всего по экватору ( $b - b$  на рис. 31), где внешнее поле максимально, согласно (7.16). Поэтому на первый взгляд вполне естественно предположить, что процесс разрушения сверхпроводящего состояния должен начаться с экватора (при  $H_0 = \frac{2}{3} H_k$ ) и будет постепенно проникать в объём шара при  $H_0 > \frac{2}{3} H_k$  (рис. 32). Таким образом, шар должен был бы разделиться на две части: сверхпроводящую сердцевину и нормальную оболочку. Однако легко сообразить, что это предположение неверно. Действительно, положение границы определяется условием, что на ней магнитное поле равно критическому,

а в нормальной фазе оно должно быть больше критического. Последнее в данном случае не выполняется, ибо поле вне сердцевины (заштрихованная область рис. 32) меньше, чем на её поверхности, следовательно, меньше критического значения и поэтому там снова должно восстанавливаться сверхпроводящее состояние. Более строгий количественный расчёт также доказывает невозможность такого перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние.

В случае шара кривая намагничивания вместо формы рис. 30 принимает иной вид (рис. 33). При значениях внешнего поля  $H_0$  от 0 до  $\frac{2}{3}H_k$   $B=0$ , в интервале от  $H_0 = \frac{2}{3}H_k$  до  $H_0 = H_k$  имеем линейный рост индукции от  $B=0$  до  $B=H_k$  и затем обычную прямую  $B=H$ . Таким образом, интервал полей для сверхпроводящего состояния шара уменьшился по сравнению с цилиндром (намагничиваемым вдоль образующей) от  $(0-H_k)$  до  $(0-\frac{2}{3}H_k)$ . Нормальная фаза попрежнему начинается для полей  $H \geq H_k$ . Интервалу же  $(\frac{2}{3}H_k - H_k)$ , когда кривая намагничивания отличается и от нормального и от сверхпроводящего состояния, стали приписывать новое промежуточное состояние<sup>40</sup>. Верхняя граница промежуточного состояния  $H_2$  определяется полем  $H_2$ , а нижняя  $H_1$  зависит от формы тела (его намагничивающего фактора) по формуле

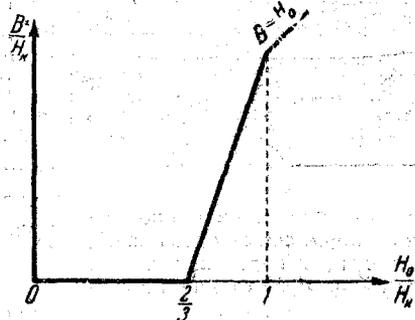


Рис. 33. Кривая намагничивания сверхпроводящего шара.

$$H_1 = \left(1 - \frac{N}{4\pi}\right) H_k.$$

Таким образом, для шара ( $N = \frac{4}{3}\pi$ )  $H_1 = \frac{2}{3}H_k$ , для цилиндра ( $N = 2\pi$  при поперечном намагничивании)  $H_1 = \frac{1}{2}H_k$ , для бесконечной плоской пластинки (при поперечном намагничивании,  $N = 4\pi$ )  $H_1 = 0$ , т. е. вся область полей относится к промежуточному состоянию.

Ландау в ряде фундаментальных работ<sup>41</sup> совершенно отчетливо показал, что никакой особой промежуточной фазы нет, а что промежуточное состояние представляет собой смесь сверхпроводящих и нормальных слоёв вещества, чередующихся друг с другом (см., например, рис. 34). При этом, например, для шара величина индукции в участке полей  $\frac{2}{3}H_k \leq H \leq H_k$  определяется величиной относительного объёма шара, занятого нормальной фазой. В случае пластины Ландау дал весьма точный количественный расчёт размеров этих чередующихся слоёв сверхпроводящей и нормальной фазы. В толще пластины эти слои являются плоскопараллельными с

толщинами  $s$  (для сверхпроводящей фазы) и  $n$  (для нормальной). Сумма этих толщин внутри пластины приближённо равна

$$s + n \cong 4\pi^{1/2} \alpha^{1/2} \left( \frac{L}{H_k} \right)^{3/2}, \quad (7.17)$$

где  $L$  — толщина пластины (вдоль поля), а  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения между нормальной и сверхпроводящей фазой. Таким образом, «геометрия» промежуточного состояния зависит от размеров образца ( $L$ ), величины критического поля  $H_k$  и неизвестной пока величины  $\alpha^*$ . Вблизи поверхности пластины слоистая структура усложняется, отдельные нормальные слои начинают разветвляться, и на самой поверхности толщина отдельных слоёв начинает быть соизмеримой с глубиной проникновения  $\delta$  из (7.14). Поэтому на поверхности, согласно теории Ландау, возникает новое макроскопическое состояние, которое он назвал условно «смешанным».

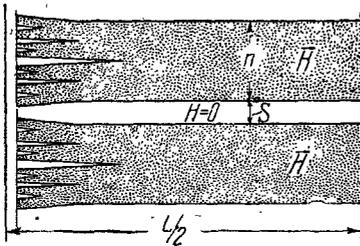


Рис. 34. Форма сверхпроводящих и нормальных слоёв сверхпроводящей пластинки в промежуточном состоянии (по Ландау).

В блестящих работах, в ряде случаев являющихся шедеврами в смысле тонкости эксперимента, советские физики Шальников, Алексеевский, Мешковский, Нахутин<sup>30,39</sup> доказали на опыте принципиальную правильность идеи Ландау о природе промежуточного состояния. Эти опыты вместе с тем показали, что в реальных сверхпроводящих образцах, которые, как правило, всегда

неоднородны, имеет место более сложная картина слоёв. Очевидно, так же как в случае ферромагнетиков (см. ниже §12), границы между различными областями самопроизвольной намагниченности располагаются по местам с минимумом граничной энергии, границы между сверхпроводящими и нормальными областями промежуточного состояния занимают места с минимумом граничной энергии  $\alpha$ . Под влиянием изменения величины внешнего магнитного поля происходят как обратимые, так и не обратимые смещения границ между областями, что может привести и фактически приводит к явлениям гистерезиса в кривых намагничивания сверхпроводников. За более подробными данными отсылаем читателя к оригинальным статьям, ссылки на которые приведены в цитированных обзорах<sup>30,39</sup>.

\*) Величина  $\alpha$  имеет некоторое чисто формальное сходство с граничной энергией между областями самопроизвольной намагниченности в ферромагнетиках. Непосредственно её можно определить из исследований магнитных свойств тонких сверхпроводящих плёнок или из опытов по кинетике возникновения сверхпроводящего состояния при  $H \neq 0$ .

## 8. ПАРАМАГНЕТИЗМ

## Парамагнетизм атомов и ионов

а) Теория. Характерным и необходимым признаком парамагнитного состояния вещества является наличие у образующих это вещество атомов постоянных магнитных моментов, независимо от присутствия внешнего магнитного поля. Однако в общем случае, при отсутствии внешнего поля ( $H_e = 0$ ), дезориентирующее действие теплового движения, как правило, не допускает образования самопроизвольной упорядоченной ориентации этих постоянных атомных магнитных моментов. Ниже (см. §11) будет показано, что лишь при наличии особого внутреннего взаимодействия между элементарными носителями магнитного момента возможна такая самопроизвольная ориентация при  $H_e = 0$ , которая реализуется в ферромагнетиках.

В парамагнетиках при  $H_e = 0$  результирующая намагниченность тела всегда равна нулю. Намагниченность возникает и начинает расти лишь с включением и увеличением напряженности внешнего магнитного поля  $H_e$ . Если поле не очень велико, так что энергия элементарных магнитиков ( $\sim \mu H$ ) мала по сравнению с их средней тепловой энергией ( $kT$ ), т. е.  $\mu H/kT \ll 1$ , то намагниченность возрастает прямо пропорционально величине внешнего магнитного поля

$$I \sim \chi H_e,$$

где парамагнитная восприимчивость  $\chi$  не зависит от поля  $H$ , но сильно зависит от температуры. Опыт в ряде случаев подтверждает этот общий вывод. Однако наряду с этим есть много случаев, когда парамагнитная восприимчивость практически не зависит от температуры (например, щелочные металлы).

Первая теория парамагнетизма была развита в 1905 г. Ланжевеном<sup>43</sup>, в рамках классической статистической теории вещества. В этом первом варианте теория была дана в предположении отсутствия взаимодействия между атомами и, конечно, при этом не учитывалось неизвестное в то время явление пространственного квантования, т. е. рассматривался идеальный классический газ магнитных стрелок. Намагниченность вычислялась общими методами статистической физики [см. (4.21)].

Обозначим через  $\Theta$  угол между полем и атомным магнитным моментом, а через  $\varphi$  — азимут вокруг направления поля. Тогда энергия атома по отношению к полю будет равна  $-\mu_0 \mathbf{H} = -\mu_0 H \cos \theta$ , и фазовая сумма (4.21) примет вид:

$$Z(H) = \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\mu_0 H \cos \theta/kT} \sin \theta d\theta \right]^N = \left( \frac{4\pi kT}{\mu_0 H} \operatorname{sh} \frac{\mu_0 H}{kT} \right)^N. \quad (8.1)$$

Частью фазовой суммы, зависящей от кинетической энергии, можно не интересоваться, ибо она не зависит от поля. Доля термо-

динамического потенциала, зависящая от поля, согласно (4.20), равна

$$\Phi(H) = -NkT \ln \left( \frac{4\pi kT}{\mu_0 H} \operatorname{sh} \frac{\mu_0 H}{kT} \right),$$

и по (4.19) будем иметь:

$$I = N\mu_0 \left( \operatorname{cth} \frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 H} \right). \quad (8.2)$$

В случае слабых полей, т. е. при  $\mu_0 H \ll kT$ , из (8.2) следует

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{N\mu_0^2}{3kT}. \quad (8.3)$$

Соотношение (8.3) даёт теоретическое объяснение опытному закону Кюри (5.1). При очень низких температурах или сильных полях, когда  $\mu_0 H \gg kT$ , линейная связь между  $I$  и  $H$  нарушается и намагниченность, согласно (8.2), приближается с ростом  $H$  к своему максимальному значению  $N\mu_0$ , т. е. к насыщению.

Уточнение этой элементарной классической теории идёт двумя путями: 1) путём учёта квантового эффекта пространственного квантования и 2) путём учёта взаимодействия между элементарными магнитными моментами парамагнитных веществ.

Учёт пространственного квантования сводится к тому, что в (8.1)  $\cos \theta$ , согласно (2.13), принимает не любые значения, а лишь дискретный ряд возможных значений. Допуская для простоты, что атомы парамагнетика имеют один валентный электрон, активно участвующий в парамагнетизме, формулу (8.1) следует преобразовать к виду:

$$I = N\mu_B \frac{\sum_{m_j = -j}^{m_j = +j} m_j e^{\frac{\mu_B H}{kT} m_j g}}{\sum_{m_j = -j}^{m_j = +j} e^{\frac{\mu_B H}{kT} m_j g}} = N\mu_B g L_j \left( \frac{g\mu_B H}{kT} \right), \quad (8.4)$$

где  $L_j(x)$  — так называемая обобщённая функция Ланжевена. При  $j \rightarrow \infty$  (8.4) переходит в классическую формулу (8.2). Если элементарным носителем магнетизма в парамагнитных атомах является лишь электронный спин ( $l=0, j=s=\frac{1}{2}$ ), то число возможных ориентаций уменьшается до двух и (8.4) принимает более простой вид

$$I = N\mu_B g L_{1/2} \left( \frac{\mu_0 H g}{kT} \right) = N\mu_B g \operatorname{th} \left( \frac{g\mu_B H}{kT} \right). \quad (8.5)$$

В случае слабых полей ( $\mu_0 H \ll kT$ ) из (8.4) получаем:

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3kT} (j+1)j, \quad (8.6)$$

т. е. снова закон Кюри (5.1) или (8.3), с заменой  $\mu_0^2$  на  $g^2\mu_B^2(j+1)j$ . Используя (2.20), можно определить постоянную закона Кюри (5.1), а именно

$$C = \frac{N}{3k} [\mu_B^2 g^2 j(j+1)]. \quad (8.7)$$

Таким образом, зная из опыта  $C$  и универсальные постоянные  $k$ ,  $N$  и  $\mu_B$ , можно определить число магнетонов, приходящихся на один атом парамагнетика

$$p_p = g \sqrt{j(j+1)}. \quad (8.8)$$

Строгая квантовомеханическая теория парамагнетизма, развитая Ван-Флеком<sup>44</sup>, приводит внешне к такому же самому выражению для парамагнитной восприимчивости (8.6), как и классическая теория и элементарная квантовая векторная модель атома

$$\chi = \frac{\overline{N\mu^2}}{3kT} + N\bar{\alpha}, \quad (8.9)$$

где  $\overline{\mu^2}$  — квадрат низкочастотной части вектора магнитного момента, усреднённый по времени и по различным состояниям атомов (ибо при выводе выражения (8.6) в векторной модели предполагается, что все атомы находятся в одинаковом состоянии с данными значениями квантовых чисел  $L$ ,  $S$  и  $J$ ),  $N\bar{\alpha}$  является независимой от температуры частью восприимчивости и равна сумме высокочастотных элементов парамагнитного момента и диамагнитной части. Вместо  $\mu$  удобно ввести величину  $p_p\mu_B$ , тогда (8.9) примет вид:

$$\chi = N \left( \frac{\mu_B^2 p_p^2}{3kT} + \bar{\alpha} \right). \quad (8.9')$$

Как уже указывалось выше, магнитный момент атома состоит из двух частей — орбитальной и спиновой (см. § 2). В различных стационарных состояниях атомов доля этих двух типов моментов различна. Поэтому хотя и принято говорить о «постоянных» магнитных моментах атомов, следует помнить, что в ряде случаев они могут меняться с температурой.

При сравнении общей формулы (8.9) с опытными данными, её надо написать в более конкретном виде, чтобы в неё входили величины, непосредственно измеряемые в опыте. Для этой цели удобно рассмотреть три специальных случая, когда энергетические разности  $h\nu(JJ')$  мультиплетной структуры (см. § 2) электронных уровней атомов малы по сравнению с  $kT$ , велики по сравнению с  $kT$ , и сравнимы с  $kT$ .

1)  $h\nu(JJ') \ll kT$ . Высокочастотная часть парамагнитного момента, как показал Ван-Флек<sup>28</sup>, отсутствует. Поэтому, если пренебречь так же и диамагнитной восприимчивостью, которая везде, как правило, мала по сравнению с парамагнитной, то остаётся лишь низкочастот-

ная часть. В силу малости энергетических разностей мультиплетной структуры атома могут с большой вероятностью находиться в состояниях с различными  $J'$  (в силу того, что статистические факторы  $e^{-E/kT}$  для этих энергетически близких состояний мало отличаются друг от друга). С другой стороны, малость энергий  $h\nu$  ( $JJ'$ ) позволяет считать, что связь орбитального и спинового момента атома мала по сравнению с их связью с магнитным полем. Это эквивалентно предположению, что атом как бы находится в сильном поле (эффект Пашена-Бака, см. выше § 2) и оба эти момента квантуются в поле независимо друг от друга. Поэтому энергия принимает вид (2.29), и выражение для восприимчивости делается равным:

$$\chi = \frac{\partial}{\partial H} \left\{ N_{\nu B} \left[ \left( \sum_{m_L=-L}^{+L} m_L e^{m_L \mu_B H/kT} \right) / \left( \sum_{m_L=-L}^{+L} e^{m_L \mu_B H/kT} \right) + \left( \sum_{m_S=-S}^{+S} 2m_S e^{2m_S \mu_B H/kT} \right) \right] \right\}; \quad (8.10)$$

в силу условия  $m_L \mu_B H \ll kT$  находим:

$$\chi = \frac{N_{\nu B}^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)] \quad (8.11)$$

и

$$p_p = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}. \quad (8.12)$$

Таким образом, снова получается закон Кюри ( $\sim \frac{1}{T}$ ), но эффективное число магнетонов  $p_p$  отличается от (8.8). Этот случай реализуется для ионов элементов группы железа.

2)  $h\nu$  ( $JJ'$ )  $\gg kT$ . В этом случае почти все частицы должны находиться в энергетически наименьшем состоянии, ибо статистический фактор уже для первого возбуждённого нормального состояния (т. е. состояния с тем же главным квантовым числом, что и у нормального состояния, но с  $J' \neq J_0$ ) в силу условия  $h\nu$  ( $JJ'$ )  $\gg kT$ , исчезающе мал. Таким образом, низкочастотная часть восприимчивости имеет классическую форму (8.3). Однако в этом случае отлична от нуля и высокочастотная часть, которая имеет вид

$$N\alpha = \frac{N_{\nu B}^2}{6(2J+1)} \left[ \frac{F(J+1)}{h\nu(J+1; J)} - \frac{F(J)}{h\nu(J+1; J)} \right], \quad (8.13)$$

где

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2] [J^2 - (S-L)^2]. \quad (8.14)$$

Этот случай реализуется для большинства ионов элементов из группы редких земель.

3)  $h\nu(JJ') \sim kT$ . В этом промежуточном случае можно принять, что полное число атомов  $N$  разделяется на группы с данным значением квантового числа  $J$ , т. е.  $N = N_{J_1} + N_{J_2} + \dots$ . Далее можно считать, что  $N_J = N(2J+1)e^{-W_J^0/kT}$ , где  $(2J+1)$  даёт число компонент мультиплетта, а  $W_J^0$  — энергия при  $H=0$  для состояния с данным  $J$ . В результате получаем следующую формулу для восприимчивости

$$\chi = \frac{N \sum_{J=L-S}^{L+S} \{ [g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k] + \alpha_J \} (2J+1) e^{-W_J^0/kT}}{\sum (2J+1) e^{-W_J^0/kT}}, \quad (8.15)$$

где индекс  $J$  у  $g$  и  $\alpha$  указывает, что фактор Ланде и высокочастотная часть  $\alpha$  восприимчивости зависят от  $J$ .

В предельном случае узких интервалов мультиплетной структуры (8.15) переходит в (8.12). Вообще же (8.15) даёт совсем иную температурную зависимость  $\chi(T)$ , нежели это следует из классического закона  $\sim \frac{1}{T}$ .

б) Основные опытные данные. 1. *Одноатомные парамагнитные газы*. Приведённые выше формулы относятся, строго говоря, к случаю одноатомных газов, в которых межатомное взаимодействие минимально. К сожалению, однако, обычные одноатомные газы (инертные газы), которые существуют в естественном состоянии (при нормальных температурах и давлениях — плотностях) все диамагнитные (с замкнутой электронной оболочкой); пары щелочных металлов хотя и являются парамагнитными, но упругость этих паров при нормальных температурах ничтожна. Измерения же при очень высоких температурах ( $> 500^\circ\text{C}$ ) технически весьма затруднительны и неточны, ибо сам парамагнитный эффект очень мал ( $\sim \frac{1}{T}!$ ). Тем не менее для паров калия и таллия были произведены измерения (см. <sup>28</sup>), которые показали, что, например, для паров калия в интервале температур от  $600^\circ$  до  $800^\circ\text{C}$  и соответственно в интервале давлений от 0,5 до 30 мм Hg атомная парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри и равна  $0,38/T$ . Естественно допустить, что нормальное состояние атома калия  $^2S$ , т. е. имеется всего лишь один валентный электрон с нескомпенсированным спиновым моментом, тогда по (8.11)  $\chi = \frac{N\mu^2}{kT} = 0,372/T$ . Таким образом, согласие между теорией и опытом достаточно хорошее. Всё же приходится констатировать, что опыты по измерениям восприимчивости парамагнитных одноатомных газов совершенно недостаточно и этот вопрос является до сих пор одним из актуальных для экспериментальной проверки изложенной выше теории.

2. *Ионы редкоземельных элементов.* В настоящее время наиболее изученными являются парамагнитные свойства ионов редкоземельных элементов от церия ( $\text{Ce}$ ,  $Z=58$ ) до иттербия ( $\text{Yb}$ ,  $Z=70$ ), соединения (соли и растворы солей) которых являются сильно парамагнитными веществами, подчиняющимися простым законам «атомного» парамагнетизма. Последнее связано с тем, что практически всегда в этих веществах ответственными за парамагнетизм являются ионы редкоземельных элементов, а именно результирующий магнитный момент

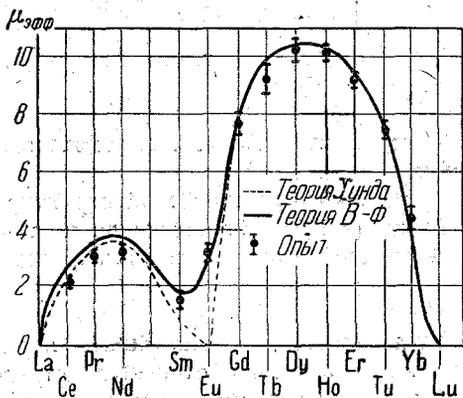
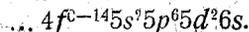


Рис. 35. Атомные эффективные магнитные моменты ионов редкоземельных элементов.

атомов разреженных (идеальных) газов. На такую заэкранированность  $4f$  слоя от внешних влияний соседних атомов указывает подобность химических свойств и то, что полосы поглощения и магнитная восприимчивость лишь весьма незначительно зависят от изменения «окружения» редкоземельного иона при переходе от одного соединения к другому или от раствора к твердой соли. В большинстве случаев ионы редких земель трёхвалентны (отдают 3 валентных электрона  $5d^2$  и  $6s$ ).

Первая наиболее обширная и глубокая работа по теоретическому расчёту парамагнитной восприимчивости ионов редких земель принадлежит Я. Г. Дорфману<sup>45</sup>. Затем эта работа была продолжена Хундом<sup>46</sup> и Ван-Флеком<sup>28</sup>. На рис. 35 приведены опытные значения для атомного эффективного момента ионов редких земель (кружки на графике с вертикальными отрезками, показывающими разброс точек по данным различных исследований), а также проведена теоретическая кривая, рассчитанная по формулам Ван-Флека (8.9). Для большинства элементов оказалось возможным, в великолепном согласии с опытом, пользоваться упрощёнными формулами (8.3) и (8.13), которые предполагают, что расстояние между соседними энергетическими уровнями мультиплетной структуры велики по сравнению с  $kT$ .

недостроенного  $4f$  слоя электронной оболочки этих редкоземельных атомов. Электронная конфигурация в оболочке атомов редких земель имеет вид



Естественно считать, что замкнутые внешние электронные оболочки ( $5s^2 - 5p^6$ ) достаточно хорошо экранируют недостроенную и магнитно активную оболочку  $4f$  от влияния соседних атомов, и поэтому эти атомы (или ионы) могут вести себя в магнитном отношении подобно

Значения же квантовых чисел  $J$ ,  $S$  и  $L$  для основного состояния определяются из спектроскопических соображений по Хунду. Для двух элементов — самария ( $\text{Sm}$ ,  $Z = 62$ ) и европия ( $\text{Eu}$ ,  $Z = 63$ ) это предположение не выполняется; энергетический спектр электронной оболочки этих атомов таков, что  $h\nu(JJ') \sim kT^*$ . Поэтому в этих двух случаях приходится пользоваться более сложной формулой (8.15). Температурная зависимость  $\chi$  для этих ионов также отличается от закона Кюри и при не очень высоких температурах может быть хорошо аппроксимирована формулой (8.15). Было бы очень интересно исследовать  $\chi(T)$  в области очень низких температур (жидкий гелий) для более детальной проверки теории. Дрожжина и Янус<sup>47</sup> исследовали парамагнитные свойства наиболее чистых (в смысле ферромагнитных примесей) образцов церия и празеодима в твёрдом состоянии и нашли, что эти редкоземельные металлы подчиняются закону Кюри-Вейсса. Эффективные атомные магнитные моменты оказываются несколько меньшими, чем наблюдается для трёхвалентных ионов при измерениях с солями и получается по теории Ван-Флека. Это вполне может быть качественно объяснено наличием неизбежных ферромагнитных примесей, а также и тем, что валентные электроны в металле имеют иные магнитные свойства (образуют газ электронов проводимости), чем в солях и растворах, кроме того, влияние электрического поля кристалла на орбитальные моменты  $4f$ -слоя в случае металла и соли может быть совершенно различным. Технические трудности в получении чистых и больших образцов редкоземельных металлов не дают возможности поставить их магнитное исследование в широких масштабах, хотя изучение магнитных свойств этих металлов, особенно при сверхнизких температурах, представляет очень большой интерес.

До сих пор предполагалось, что напряжённость магнитного поля мала, так что намагничённость растёт линейно с полем. Для предельного случая  $h\nu(JJ') \gg kT$  не представляет большого труда, не раскладывая экспонента в ряд по степеням показателя  $g\mu_B H/kT$ , получить точное выражение для  $I(H)$ , которое имеет вид:

$$I = NJg\mu_B B_J \left( \frac{Jg\mu_B H}{kT} \right), \quad (8.16)$$

где

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left( \frac{2Jy+y}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{1}{2J} \quad (8.17)$$

— так называемое обобщение функций Ланжевена (или Бриллюэна-Дебая). Для случая  $h\nu(JJ') \ll kT$  вместо (8.16) получаем:

$$I = 2NS\mu_B B_S(2S\mu_B H/kT) + NL\mu_B B_L(L\mu_B H/kT).$$

\* В некоторой степени это относится к неодиму ( $\text{Nd}$ ,  $Z = 60$ ) и, повидимому, к неоткрытому ещё редкоземельному элементу с  $Z = 61$ .

Эта формула, однако, не используется, ибо при низких температурах, когда можно наблюдать на опыте явление насыщения, не выполняется предположение о малости  $h\nu(JJ')$  по сравнению с  $kT$ . При больших  $J$  (8.16) переходит в классическую функцию Ланжевена  $L(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}$ . Величина насыщения согласно (8.16) при  $H \rightarrow \infty$  равна

$$I_{\infty} = NJg\mu_B.$$

Эта величина в  $\sqrt{J|J+1}$  раз меньше, чем даёт классическая формула, что является следствием соотношения неопределённости для компонент момента количества движения электрона<sup>28</sup>.

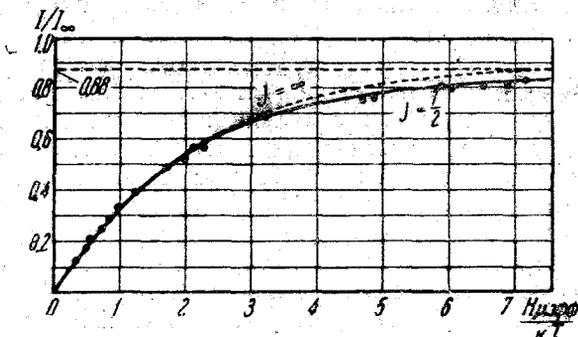


Рис. 36. Кривая намагничивания сернокислого гадолиния [28, 46].

Наилучшее совпадение теории и опыта было получено для твёрдой соли — сернокислого гадолиния  $Gd_2[SO_4]_3 \cdot 8H_2O$ . В этом случае  $J = 7/2$ . На рис. 36 приведена теоретическая кривая  $\frac{I}{I_{\infty}} = B_{7/2}(7\mu_B H/kT)$  и опытные точки по данным измерений<sup>48</sup>. Магнитный момент насыщения в этом случае равен  $0,88N\mu_{эф}$ .

3. *Элементы переходных групп и их ионы.* Кроме редкоземельных элементов имеются ещё 4 другие группы элементов с внутренним незаполненным слоем электронной оболочки атомов: 1) группа железа от скандия (Sc,  $Z=21$ ) до никеля (Ni,  $Z=28$ ) с незаполненной  $3d$  оболочкой; 2) группа палладия от иттрия (Y,  $Z=39$ ) до родия (Rh,  $Z=45$ ) с незаполненной  $4d$  оболочкой; 3) группа платины от лютеция (Lu,  $Z=71$ ) до платины (Pt,  $Z=78$ ) с незаполненной  $5d$  оболочкой; 4) группа актинидов от радия (Ra,  $Z=88$ ) до урана (U,  $Z=92$ ) с незаполненной  $6d$  оболочкой\*). Однако в отличие от

\*) Для ионов эти группы имеют несколько иной вид. Так, например, I группа железа распространяется от иона скандия  $Sc^{+++}$  до иона цинка  $Zn^{++}$ . Число электронов в  $3d$  полосе при этом изменяется от 0 до 10.

редкоземельных элементов незаполненный слой (*d*-слой) электронной оболочки в атомах элементов этих групп лежит ближе к периферии оболочки и поэтому не так хорошо заэкранирован от внешних влияний. Значение эффективных магнитных моментов этих ионов также меньше, чем у ионов редких земель, хотя бы потому, что в данном случае ответственным за парамагнетизм является *d*-слой, имеющий 10 электронных «мест», в то время как в электронной оболочке редкоземельных атомов магнитный момент создается 4*f*-слоем с 14-ю «местами».

Таким образом, в случае ионов группы железа приходится считаться с влиянием «окружения» на магнитное поведение ионов. При этом оказывается, что спиновая и орбитальная части магнитного момента ведут себя различным образом. Наилучшее совпадение между теорией и опытом получается, если допустить, что орбитальный магнетизм совершенно отсутствует (так называемое явление «замерзания» электронных орбит под влиянием электрического поля внутри кристалла) и весь магнетизм обусловлен одними электронными спинами. В этом случае согласно (8.11) восприимчивость равна

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} [4s(s+1)], \quad (8.18)$$

и эффективный магнитный момент на атом равен

$$p = 2\sqrt{s(s+1)}.$$

Таким образом, если известна мультиплетность ( $2s+1$ ) или число неспаренных электронов *n*, то *p* можно вычислить по формуле

$$p = \sqrt{n(n+2)}. \quad (8.19)$$

Данные для ионов группы железа приведены в таблице VI.

Согласие между теорией и опытом здесь несколько хуже, чем в случае редких земель.

Благодаря явлению электронного обмена (см. ниже, часть III) и действию кристаллического поля, закон Кюри (8.3) практически никогда не выполняется, и в данном случае имеет место закон Кюри-Вейсса

$$\chi \sim \frac{C}{T + \Delta}. \quad (8.20)$$

По другим группам переходных металлов пока имеется слишком скудное число измерений, чтобы можно было говорить подробно о сравнении теории с опытом.

### Парамагнетизм молекул

Большинство молекул, содержащих более одного атома, диамагнитны, ибо они обычно содержат чётное число электронов, которые образуют магнитно-нейтральные замкнутые слои. Имеется, однако,

Таблица VI

Теоретические и экспериментальные эффективные значения числа магнетонов для ионов первой группы переходных металлов

Ион	Число $3d$ электронов	Основной терм	$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)}$ (теория)	$\mu_{\text{эфф}}$ (опыт)
$\left. \begin{array}{l} \text{Sc}^{+3} \\ \text{Ti}^{+4} \\ \text{V}^{+5} \end{array} \right\}$	0	$1S_0$	0,0	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0 \\ 0,0 \\ 0,0 \end{array} \right.$
$\left. \begin{array}{l} \text{Ti}^{+3} \\ \text{V}^{+4} \end{array} \right\}$	1	$3D_{5/2}$	1,73	1,77 - 1,79
$\left. \begin{array}{l} \text{Ti}^{+2} \\ \text{V}^{+3} \end{array} \right\}$	2	$3F_2$	2,83	2,76 - 2,85
$\left. \begin{array}{l} \text{V}^{+2} \\ \text{Cr}^{+2} \\ \text{Mn}^{+4} \end{array} \right\}$	3	$4F_{3/2}$	3,87	$\left\{ \begin{array}{l} 3,81-3,86 \\ 3,68-3,86 \\ 4,00 \end{array} \right.$
$\left. \begin{array}{l} \text{Cr}^{+2} \\ \text{Mn}^{+3} \end{array} \right\}$	4	$5D_0$	4,90	$\left\{ \begin{array}{l} 4,80 \\ 5,0 \end{array} \right.$
$\left. \begin{array}{l} \text{Mn}^{+2} \\ \text{Fe}^{+3} \end{array} \right\}$	5	$6S_{5/2}$	5,92	$\left\{ \begin{array}{l} 5,2-5,96 \\ 5,4-6,0 \end{array} \right.$
$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}^{+2} \\ \text{Co}^{+3} \end{array} \right\}$	6	$5D_4$	4,90	$\left\{ \begin{array}{l} 5,0-5,5 \\ (2,5) \end{array} \right.$
$\text{Co}^{+2}$	7	$4F_{9/2}$	3,87	4,4 - 5,2
$\text{Ni}^{+2}$	8	$3F_4$	2,83	2,9 - 3,4
$\text{Cu}^{+2}$	9	$2D_{5/2}$	2,73	1,8 - 2,2
$\left. \begin{array}{l} \text{Cu}^{+1} \\ \text{Zn}^{+2} \end{array} \right\}$	10	$1S_0$	0,00	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0 \\ 0,0 \end{array} \right.$

исключение из этого правила — парамагнетизм кислорода ( $\text{O}_2$ ), который имеет молекулы с чётным числом электронов и тем не менее они не образуют в нормальном состоянии замкнутой магнитно-нейтральной оболочки. Молекулы с нечётным числом электронов, которых сравнительно гораздо меньше, чем «чётных» молекул, напротив того, парамагнитны. Типичным представителем этого класса парамагнетизма является окись азота ( $\text{NO}$ ).

В простейшем случае двухатомных молекул векторная схема электронной оболочки изменяется по сравнению с такой же схемой

для атома. Одним из основных отличий является то, что в данном случае результирующий орбитальный момент уже не является интегралом движения, последним является лишь проекция этого момента на ось молекулы. Поэтому вместо орбитально-квантового числа  $L$  вводится квантовое число  $\Lambda$  проекции этого момента на ось молекулы (т. е. линию, соединяющую центры ядер атомов). Термы, соответствующие значениям  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ , обозначаются через  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$  (вместо  $S, P, D, F$ ). Полный момент молекулы с кван-

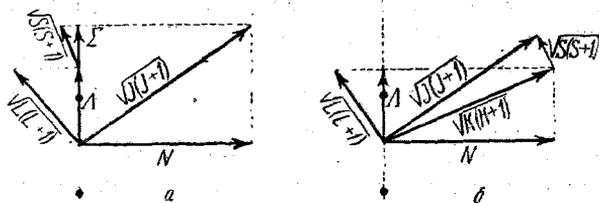


Рис. 37 Векторная модель молекулы.

товым числом  $J$  является результатом сложения «параллельной» проекции орбитального момента ( $\Lambda$ ), спинового момента электронов (с квантовым числом  $S$ ) и момента вращения атомов молекулы вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы (с квантовым числом  $N$ ). При этом может быть два случая сложения: а) Связь между орбитальным моментом и спиновым моментом больше, чем связь между  $S$  и  $N$ . Поэтому суммарный момент  $\sqrt{J(J+1)} \hbar$  получается как векторная сумма момента  $N$  и результирующей проекции орбитального и спинового моментов  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$  на ось молекулы (см. рис. 37, а). б) Связь  $S$  с  $\Lambda$  меньше, чем с  $N$ , и поэтому компонент  $\Sigma$  исчезает (рис. 37, б).  $\Lambda$  и  $N$  дают результирующий вектор  $K$ , который складывается с вектором спина  $S$ .

Здесь так же, как и в случае атомов, можно рассмотреть задачу для двух предельных случаев — малых и больших мультиплетных интервалов. В первом случае, когда  $h\nu(JJ') \ll kT$ , для состояний со связью как типа а, так и типа б, восприимчивость равна:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{3kT} [4S(S+1) + \Lambda^2] + N \alpha. \quad (8.21)$$

Если же  $h\nu(JJ') \gg kT$ , то осуществляется лишь связь типа а, ибо связь типа б уже предполагает, что  $h\nu(JJ')$  много меньше чем расстояния между соседними вращательными уровнями, которые обычно меньше чем  $kT$ . При этом восприимчивость имеет вид:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{3kT} (\Lambda + 2\Sigma)^2. \quad (8.22)$$

В случае кислорода ( $O_2$ ) основное состояние молекулы  ${}^3\Sigma$  ( $\Lambda = 0$  и  $S = 1$ ), т. е. несмотря на чётное число электронов два из них остаются не «спаренными». Такими же особыми магнитными свойствами обладают лишь некоторые формы паров серы и очень небольшое число молекул органических соединений («бирадикалы»). То, что у молекулярного кислорода наблюдается такая аномалия, доказывается не только измерениями магнитной восприимчивости, но и опытами с магнитным отклонением молекулярного пучка и детальным изучением структуры молекулярного спектра. Мультиплетные интервалы в случае кислорода малы по сравнению с  $kT$ , поэтому согласно (8. 21) при  $\Lambda = 0$  и  $S = 1$  имеем:

$$\chi = \frac{8N\mu_B^2}{3kT} = \frac{0,993}{T}. \quad (8. 23)$$

Таким образом, например, при  $20^\circ C$   $\chi = 339 \cdot 10^{-5}$ , опыт (среднее по измерениям различных авторов) дает  $\chi_{\text{опыт}} = 342 \cdot 10^{-5}$ . При низких давлениях зависимость (8. 23) выполняется в широком интервале температур ( $143^\circ - 720^\circ K$ ).

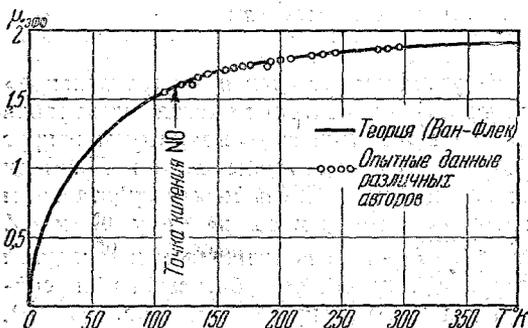


Рис. 38. Кривая намагничивания окиси азота (NO).

Однако при повышении давления наступают отклонения, и вместо (8. 23) имеет место закон Кюри-Вейсса  $\chi(T + \Delta) = C$ , с постоянной  $\Delta$ , зависящей от плотности. То же самое имеет место для жидкого и твёрдого состояния. При этом всё явление усложняется тем, что в газе и жидком растворе наряду с молекулами  $O_2$  присутствуют и молекулы  $O_4$ <sup>49</sup>.

Основной терм молекулы NO является  ${}^2\Pi$  термом, т. е. дублетом с уровнями  ${}^2\Pi_{3/2}$  и  ${}^2\Pi_{1/2}$ . При этом оказывается, что разность энергий этих двух уровней порядка  $kT$  уже при комнатных температурах. Ван-Флек для этого случая вывел на основании общей квантово-механической теории более точную формулу для восприимчивости:

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{эфф}}^2}{3kT}, \quad (8. 24)$$

где

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = 4\mu_B^2 \frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}, \quad x = \frac{\Delta E}{kT} \sim \frac{173}{T}; \quad (8. 25)$$

$\Delta E$  — разность энергий между уровнями дублета  ${}^2P$ . На рис. 38 приведено сравнение теоретической формулы (8.24) и данных опыта. Такое хорошее совпадение теории и опыта в данном конкретном случае принято рассматривать как одно из самых веских количественных опытных подтверждений правильности квантовой теории молекулярного парамагнетизма.

### Парамагнетизм металлов

Характерным отличием металлов от остальных твёрдых тел является наличие в них электронов проводимости, свойства которых и определяют, в основном, всё металлическое состояние вещества. В § 6 рассматривался уже вопрос о диамагнетизме металлов. Из таблицы V видно, что диамагнитные металлические элементы принадлежат рядам, следующим за триадами восьмой группы таблицы Менделеева. Наоборот, все металлы коротких рядов, предшествующих триадам, и входящие в них являются парамагнетиками. Сводка по основным характеристикам этих парамагнитных металлов приведена в таблице VII<sup>32</sup>.

Как следует из таблицы VII, для большого числа парамагнитных металлов характерной особенностью является практическое отсутствие температурной зависимости восприимчивости (например, щелочные металлы). Это обстоятельство дало право Я. Г. Дорфману<sup>33</sup> ещё в 1923 г. совершенно правильно предсказать, что в этих парамагнитных металлах с  $dn/dT \sim 0$  основную роль в магнетизме играют электроны проводимости. Однако теоретическое объяснение этому важному экспериментальному факту оказалось возможным дать лишь после появления квантовой механики. Если бы электроны проводимости в металлах подчинялись законам классической механики, то парамагнитные свойства металлов были бы в основном аналогичны свойствам газов, т. е. восприимчивость должна была бы резко зависеть от температуры, чего нет в действительности (если исключить редкоземельные металлы и металлы триад железа, платины и палладия). В рамках классической механики проблема температурно независимого парамагнетизма оставалась неразрешимой. Более того, это явление есть одно из самых убедительных доказательств неприменимости законов классической физики к электронам в металле. Работы по объяснению температурной независимости магнитных свойств парамагнитных металлов (Паули<sup>50</sup>, Френкель<sup>51</sup>, Дорфман<sup>45</sup>) вместе с работой Ландау<sup>55</sup> по диамагнетизму положили начало не только квантовой теории магнитных свойств металлов, но и вообще всей современной электронной теории твёрдого тела.

Если ограничиться приближением «идеального» газа, пренебрегая энергией электронного взаимодействия, то тогда основное отличие от классической теории заключается в том, что электронный газ

Атомная восприимчивость парамагнитных металлов при комнатной температуре

Металл	$\chi_d \cdot 10^6$	Температурная зависимость
Литий . . . . .	25,2	практически отсутствует
Натрий . . . . .	15,6	
Калий . . . . .	21,5	
Рубидий . . . . .	19,2	
Цезий . . . . .	29,9	
Магний . . . . .	6	слабая
Кальций . . . . .	44	
Стронций . . . . .	92	
Барий . . . . .	20	
Алюминий . . . . .	16,7	точно не известна
Скандий . . . . .	315	
Иттрий . . . . .	191	
Лантан . . . . .	140	
Церий . . . . .	2300	закон Кюри-Вейсса
Празеодим . . . . .	3520—5150	
Неодим . . . . .	5600	
Самарий . . . . .	1820	
Европий . . . . .	30400	
Гадолиний . . . . .	75500	
Тербий . . . . .	115000	
Диспрозий . . . . .	1 020 000	
Гольмий . . . . .	68200	
Эрбий . . . . .	44500	
Тулий . . . . .	25600	
Иттербий . . . . .	250	
Титан . . . . .	150	аномальная
Цирконий . . . . .	120	
Торий . . . . .	130	
Олово (белое) . . . . .	4,4	
Ванадий . . . . .	230	слабая
Тантал . . . . .	145	
Хром . . . . .	160	слабая
Молибден . . . . .	54	
Вольфрам . . . . .	40	неизвестна
Уран . . . . .	6 0	
Марганец . . . . .	527	слабая
Рений . . . . .	68,7	
Рутений . . . . .	44	закон Кюри-Вейсса
Родий . . . . .	113	
Палладий . . . . .	580	
Осмий . . . . .	7,6	
Иридий . . . . .	25	
Платина . . . . .	20	

подчиняется квантовой статистике Ферми, а не классической статистике, как это предполагалось в теории Ланжевена. Характерной чертой статистики Ферми является принцип Паули, которому должен подчиняться коллектив электронов даже при пренебрежении электростатическим и магнитным взаимодействием между электронами. В применении к газу «свободных» электронов принцип Паули утверждает, что в «фазовой» ячейке не может быть больше двух электронов с противоположно направленными спинами. При температуре  $0^\circ \text{K}$  газ должен обладать наименьшей энергией. По классической статистике это означало бы, что все частицы собрались в фазовой ячейке с нулевой энергией. Однако для электронов это запрещено принципом Паули. Поэтому при  $0^\circ \text{K}$  электроны лишь наиболее плотно заполняют множество ячеек с возможно меньшими значениями кинетической энергии (которая для «свободного» электрона в отсутствие внешних полей совпадает с полной энергией). Заполненный таким образом в фазовом пространстве объём имеет вид сферы, поверхность которой является изоэнергетической, соответствующей граничной максимальной энергии  $\varepsilon_{\text{max}} = \zeta$ , величина которой при обычных плотностях электронов в металле, выраженная в градусах, равна  $20\,000^\circ \text{K}$ . Между  $\zeta$  и числом электронов в единице объёма  $n$  имеется простая связь. Объём сферы, занятой  $n$  электронами в фазовом пространстве при  $0^\circ \text{K}$ , равен  $\frac{4\pi p_{\text{max}}^3}{3}$

( $p_{\text{max}}$ —наибольший импульс электронов при  $0^\circ \text{K}$ ). Величина фазовой ячейки, согласно принципу неопределённости, равна  $\sim h^3$ . Поэтому

$$n = 2 \frac{4\pi}{3h^3} p_{\text{max}}^3$$

(множитель 2 учитывает два направления спина). Но  $p_{\text{max}} = \sqrt{2m\zeta}$ , следовательно:

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{3/2} \zeta^{3/2}. \tag{8.26}$$

Число электронов, обладающих энергией в пределах от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ , равно

$$dn = \frac{4\pi}{3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Множитель перед  $d\varepsilon$  определяет плотность распределения электронов по энергиям

$$N(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \tag{8.27}$$

В отсутствие внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ , полный магнитный момент газа электронов при  $0^\circ \text{K}$  равен 0. Если включить поле  $\mathbf{H}$ , то чтобы хоть один из антипараллельных полю  $\mathbf{H}$  спинов повернулся вдоль поля, последнее должно совершить работу, которая идёт на «вытаскивание» электрона за границу сферы с максимальной

энергией  $\zeta$  в свободные ячейки фазового пространства. До включения магнитного поля плотность распределения  $N_+(\epsilon)$  параллельных и  $N_-(\epsilon)$  антипараллельных полю спинов имеет одинаковый вид парабол (8.27) (см. рис. 39). После включения поля, «полоса» параллельных спинов сместится вдоль оси  $\epsilon$  вниз на величину  $-\mu_B H$ , а «полоса» антипараллельных спинов сместится вверх на величину  $+\mu_B H$ . Таким образом, обе полосы сместятся друг относительно друга на  $2\mu_B H$  (рис. 39).

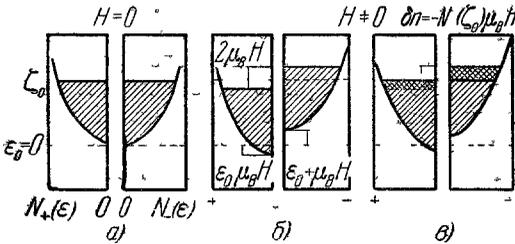


Рис 39. Парамагнетизм «свободных» электронов.

Это смещение нарушает энергетическую равноправность обеих ориентаций спинов. Одинаковое заполнение полос уже не соответствует минимуму энергии системы. Требование термодинамического равновесия заставит перейти часть электронов из полосы с антипараллельными полю спинами в полосу с параллельными спинами. Минимуму энергии в новом состоянии будет соответствовать уже намагниченное состояние. Если пренебречь изменением функции  $N(\epsilon)$  в интервале  $\mu_B H$  (что законно даже для полей  $\sim 10^4$  эрстед, ибо  $\mu_B H$  при этом в  $10^5$  раз меньше, чем  $\zeta$  в металле), то намагниченность, созданная полем  $H$ , будет равна:

$$I = [N_+(\zeta) - N_-(\zeta)] \mu_B H \cdot \mu_B \cong N(\zeta) \mu_B^2 H.$$

Используя (8.27) и (8.26), получаем для парамагнитной восприимчивости «свободного» электронного газа:

$$\chi_p(\text{эп}) = \frac{12m\mu_B^2}{h^2} n^{1/2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}. \quad (8.28)$$

В силу того что температура вырождения электронного газа

$$\Theta = \frac{\zeta}{k} \quad (8.29)$$

велика ( $\Theta \gg T$ , где  $T$  — обычная температура верхнего предела существования твердых металлов), то тепловое движение слабо влияет на распределение электронов в фазовом пространстве. Поэтому парамагнитная восприимчивость электронного газа (8.28) должна очень слабо зависеть от температуры, что и подтверждается опытом. Этот результат можно получить из следующих простых соображений. При температурах, низких по сравнению с температурой вырождения, число электронов, «затронутых» тепловым движением и перешедших в верхние свободные фазовые ячейки, состав-

ляет небольшую долю от полного числа, пропорциональную отношению  $\frac{T}{\Theta}$ . Таким образом, плотность этих электронов равна:  $n' = n \frac{T}{\Theta}$ . Эти электроны ведут себя так же, как классический газ. Поэтому, при наличии внешнего магнитного поля удельная магнитная восприимчивость на один такой электрон, согласно (8. 3), равна  $\frac{\mu_B^2}{3kT}$ , а полная восприимчивость единицы объема металла не будет зависеть от температуры \*), и по величине будет равна:

$$\chi_p (\text{эл}) = n' \frac{\mu_B^2}{3kT} = \frac{n\mu_B^2}{3k\Theta}, \quad (8. 30)$$

что, в силу (8. 29) и (8. 26), с точностью до численного множителя порядка 1 совпадает с (8. 28).

Из (8. 28) или (8. 30) видно, что парамагнитная восприимчивость электронного газа точно в 3 раза больше его диамагнитной восприимчивости, полученной Ландау. Поэтому последнюю нельзя наблюдать непосредственно, опыт всегда даёт разность этих восприимчивостей, равную  $\frac{2}{3}$  от (8. 28). Учёт взаимодействия валентных электронов с потенциальным полем решётки, при условии  $T \ll \Theta$ , практически не изменяет вида соотношения (8. 28). При очень высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) газ свободных электронов должен вести себя вполне подобно классическому газу магнитных стрелок. Однако поскольку температура вырождения  $\Theta$ , как правило, выше, чем температура плавления и даже испарения металлов, то наблюдать такое «классическое» поведение электронов в металле практически невозможно.

При более точном расчёте парамагнитной восприимчивости металла необходимо учитывать: 1) электростатическое, т. е. обменное и кулоновское взаимодействия валентных электронов, 2) их магнитное взаимодействие, 3) диамагнетизм электронов по Ландау, 4) диамагнетизм ионных остовов. Теоретические значения восприимчивости при этом для ряда металлов достаточно удовлетворительно согласуются с опытными данными. Например, в случае натрия для спинового парамагнетизма теория<sup>12</sup> даёт  $1,11 \cdot 10^{-6}$ , для диамагнетизма Ландау —  $0,23 \cdot 10^{-6}$ , для диамагнетизма ионных остовов —  $0,18 \cdot 10^{-6}$ , таким образом, полная восприимчивость равна  $0,70 \cdot 10^{-6}$ , а опыт<sup>53</sup> даёт величину  $0,63 \cdot 10^{-6}$ .

Следует отметить, что в силу малости восприимчивости многих парамагнитных металлов присутствие в них даже ничтожного количества ферромагнитных примесей может полностью исказить истинную

\*) Конечно, при более точном расчёте получится слабая зависимость от температуры  $\sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$ .

картину магнитных свойств. Одним из способов исключения влияния ферромагнитных примесей является измерение  $\chi_p$  при различных величинах внешнего магнитного поля.

В частности, если производить измерения в очень сильных полях (когда ферромагнитная примесь находится в состоянии насыщения), то можно приближённо пользоваться формулой  $\chi = \chi_\infty + \frac{a}{H}$ , где  $\chi$  —

измеренная восприимчивость,  $a$  — постоянная, зависящая от величины магнитного насыщения примеси, и  $\chi_\infty$  — восприимчивость чистого парамагнитного металла. Однако ферромагнитные примеси могут находиться в толще парамагнитного металла не в виде изолированных частиц, а могут вступать в тесное взаимодействие с окружающими слоями основного кристалла. Это взаимодействие может сильно зависеть от термической и механической обработки металла. Последнее обстоятельство даёт возможность использовать такое поведение примесей для структурного изучения парамагнитного металла (подробнее см.<sup>34, 32</sup>), а также для изучения магнитных свойств малых ферромагнитных включений (см. §§ 11 — 12).

Как уже неоднократно упоминалось, парамагнитная восприимчивость щелочных металлов практически не зависит от температуры. Это обусловлено тем, что их парамагнетизм создаётся валентными электронами, которые в этих металлах образуют «свободный газ» электронов проводимости, обладающий температурно независимым парамагнетизмом Дорфмана-Паули.

Сплавы щелочных металлов в случае упорядочения дают минимум восприимчивости (например,  $\text{Na}_2\text{K}$  при  $-183^\circ\text{C}$ <sup>53</sup>). Иногда восприимчивость изменяется линейно с концентрацией сплава, но есть случаи, как, например, сплавы  $\text{Na}-\text{Cs}$  или  $\text{K}-\text{Cs}$ , которые дают резкое отклонение от линейности (рис. 40).

Щелочно-земельные парамагнитные металлы (магний, кальций, стронций, барий) сравнительно слабо изучены, особенно в чистом виде, и поэтому нет достаточно подробных данных о температурной зависимости их магнитных свойств. Имеются лишь отдельные сведения<sup>32</sup>, например, что восприимчивость бария при  $20^\circ\text{C}$  равна  $\chi_{\text{A}20^\circ} = 0,147 \cdot 10^{-6}$ , а при  $400^\circ\text{C}$  она возрастает до значения  $\chi_{\text{A}400^\circ} = 0,415 \cdot 10^{-6}$  и при  $350^\circ\text{C}$  имеет небольшой скачок; восприимчивость стронция при  $0^\circ\text{C}$  равна  $1,02 \cdot 10^{-6}$ , при  $65^\circ\text{C}$   $1,09 \cdot 10^{-6}$ , а затем начинает падать и при  $260^\circ\text{C}$  равна  $0,73 \cdot 10^{-6}$ .

Магнитные свойства металлов-парамагнетиков третьей группы таблицы Менделеева: алюминия, скандия, иттрия и лантана также очень слабо изучены.

Магнитные свойства редкоземельных металлов описаны уже выше.

Весьма любопытную температурную зависимость, не нашедшую ещё теоретического объяснения, имеют восприимчивости титана и диіркония (см. рис. 41),

Магнитные свойства ванадия, хрома, марганца, урана, рения и платиновых металлов в чистом виде изучены весьма не систематически. Точно так же весьма слабо изучены магнитные свойства парамагнитных сплавов. Вместе с тем изучение магнитных свойств парамагнитных металлов и их сплавов имеет безусловный практический интерес, тая в себе большие возможности для определения тонких

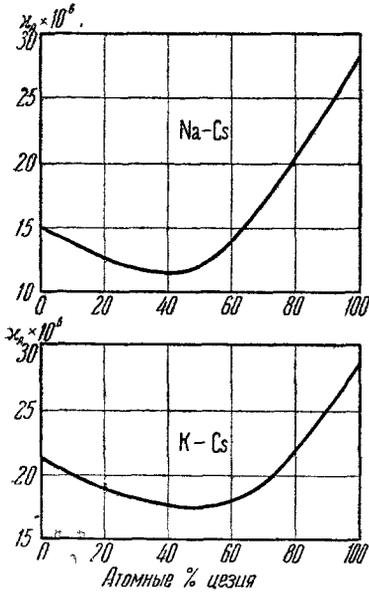


Рис. 40. Отклонение от аддитивности для парамагнитной восприимчивости в сплавах натрия и калия с цезием.

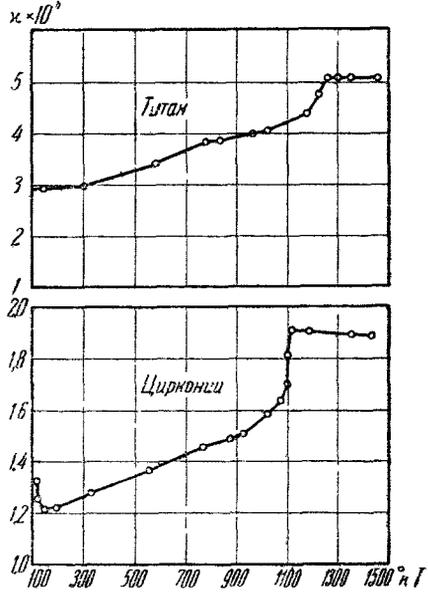


Рис. 41. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости титана и циркония.

структурных изменений в чистых металлах и сплавах (особенно при процессах распада, упорядочения и т. п.), которые недоступны обычным металлографическим и рентгенографическим методам исследования. Однако пока приходится констатировать, что этот метод парамагнитного анализа не нашёл ещё должного развития.

Дисперсия и поглощение в парамагнетиках

При внесении парамагнетика в переменное магнитное поле наблюдается явление дисперсии магнитной проницаемости и поглощения энергии, аналогичные явлениям в диэлектриках, помещённых в переменное электрическое поле. Исследование этих эффектов было начато в 1936 г. Гортером <sup>54</sup>, затем детальные экспериментальные исследе-

дования были проделаны Завойским и его сотрудниками<sup>55</sup>. Следует также указать, что вопрос о дисперсии и поглощении в магнетиках в общей форме был развит Аркадьевым ещё раньше<sup>27</sup>. Наиболее полная теория парамагнитной дисперсии и поглощения разработана Я. И. Френкелем<sup>56</sup>. Дальнейшее ее развитие дано Альтшуллером, Завойским и Козыревым<sup>57</sup>. Кроме того, Шапошников<sup>61</sup> дал термодинамическую теорию парамагнитного поглощения в слабых магнитных полях.

Обычно опыты по парамагнитной дисперсии ставятся следующим образом: парамагнитное вещество (твердая парамагнитная соль или раствор) помещается в постоянное магнитное поле  $H_0$ , под некоторым углом к которому включается переменное магнитное поле  $H_1$  частоты  $\nu$ ; затем производится измерение комплексной магнитной восприимчивости (по Аркадьеву<sup>27</sup>) в перпендикулярном к полю  $H_0$  направлении

$$\chi_{\perp} = \chi'_{\perp} + i\chi''_{\perp}$$

или в направлении, параллельном  $H_0$ :

$$\chi_{\parallel} = \chi'_{\parallel} + i\chi''_{\parallel}.$$

Коэффициенты при мнимой единице ( $\chi''$ ) дают величину парамагнитного поглощения. Завойским было показано<sup>62</sup>, что наблюдаемые парамагнитные потери обнаруживают характерную резонансную зависимость от величины постоянного поля  $H_0$  при фиксированной частоте колебаний радиочастотного поля. Эта зависимость качественно хорошо описывается теоретическими формулами, полученными Френкелем<sup>56</sup>. Идея теории релаксационных парамагнитных потерь, данная Френкелем, заключается в обобщении теории магнитного резонанса (Дорфман, Раби) на случай существования «сил трения». Последние вызваны взаимодействием электронных спинов, участвующих в парамагнитном моменте вещества, с тепловыми колебаниями решетки (фононами) и с внутренними электрическими и магнитными полями, точнее, с их переменной составляющей, вызванной колебаниями кристаллической решетки. Теоретические формулы для  $\chi'_{\perp}$  и  $\chi''_{\perp}$  в случае, когда имеется один электронный спин на атом вещества, имеют характерный резонансный вид.

$$\left. \begin{aligned} \chi'_{\perp} &= \frac{N\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{\nu_0^2 (\nu_H^2 - \nu^2)}{(\nu_H^2 - \nu^2)^2 + 4\nu^2\nu'^2}, \\ \chi''_{\perp} &= \frac{N\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{2\nu_H^2\nu\nu'}{(\nu_H^2 - \nu^2)^2 + 4\nu^2\nu'^2}, \end{aligned} \right\} \quad (8.31)$$

где  $\nu_H$  — частота ларморовской прецессии, совершаемой спином в постоянном поле  $H_0$  [см. (2.23)],  $\nu_H = g\mu_B H_0/h$ . Величина  $\nu'$ , входящая

в эти формулы, определяется как обратное значение времени релаксации,  $\tau = \frac{1}{\nu'}$ , электронных спинов, т. е. времени установления статически равновесного их распределения (вдоль или против постоянного поля  $H_0$ ) колебательным движением атомов в исследуемом веществе. Завойский<sup>55</sup> из анализа опытных данных установил эмпирическое соотношение  $\nu' = bH_0^2$ , что также подтверждается и некоторыми теоретическими соображениями<sup>60</sup>. Дальнейшие опыты Завойского<sup>58</sup> и Салихова<sup>59</sup>, показали наличие некоторых отклонений эксперимента от теоретических формул (8.31). Альтшулер, Завойский и Козырев показали, что эти расхождения могут быть устранены, если учесть взаимодействие между магнитными моментами ионов парамагнетика, которое сказывается на характере резонансной кривой.

### 9. МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

За последнее время парамагнитные свойства вещества оказались весьма существенным фактором в важной физической проблеме получения сверхнизких температур ( $< 1^\circ\text{K}$ ). Важное значение магнитного метода охлаждения обусловлено тем, что методы охлаждения, основанные на процессе сжижения газов, т. е. использующие изменения энтропии при парообразовании, становятся всё менее эффективными, когда давление газа делается весьма незначительным, так что технически уже невозможно получить заметное изменение энтропии за конечное время. Наиболее низкая температура, полученная таким методом с помощью жидкого гелия, составляет  $0,71^\circ\text{K}$ .

В основе магнитного метода охлаждения лежит физическое явление, носящее название магнетокалорического эффекта. Это явление заключается в том, что при адиабатическом намагничивании парамагнетика (лишённого теплообмена с окружающей средой), во-первых, уменьшается энергия элементарных носителей магнитного момента за счёт появления добавочной отрицательной потенциальной энергии во внешнем магнитном поле ( $\mu\mathbf{H}$ ) и, во-вторых, снимается вырождение микросостояний системы (зеemanовское расщепление), т. е. уменьшается статистический вес микросостояний [ $g_n$  — в уравнении (4.21)]. Эти причины и приводят, при низких температурах, к уменьшению аддитивного члена в выражении для «магнитной части» энтропии системы ( $\sim R \ln g_0$ ), где  $g_0$  — статистический вес основного состояния системы. В силу условия адиабатичности, т. е. постоянства или неубывания энтропии, это уменьшение должно компенсироваться за счёт иных источников внутри самой системы. Последнее можно достичь путём увеличения интенсивности теплового движения, т. е. нагреванием системы от начальной температуры  $T_0$  до конечной температуры  $T$ .

Энтропия при этом возрастает на величину  $\int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT$ , где  $C$  — тепло-

ёмкость вещества. Напротив того, при адиабатическом размагничивании парамагнетика энергия элементарных носителей магнитного момента возрастает, поэтому растёт и магнитная часть энтропии тела, интенсивность теплового движения при этом падает вместе с его энтропией, что и приводит к понижению температуры тела.

Следует отметить, что такая наглядная интерпретация процесса магнитного охлаждения возможна лишь в том случае, когда элементарные магнетики вещества образуют идеальный газ. В противном случае взаимодействие между элементарными магнитными моментами усложняет всё явление. В частности, например, взаимодействие не даёт возможности, используя магнитное охлаждение, точно достичь  $0^\circ \text{K}$  (тепловая теорема Нернста).

Количественное выражение магнетокалорического эффекта, т. е. изменение температуры  $dT$ , вызванное адиабатическим изменением напряжённости магнитного поля  $dH$ , можно получить из основного уравнения первого и второго начала термодинамики, используя условие адиабатичности ( $dS = 0$ ). Вводя термодинамический потенциал (см. (4.13) и (4.14))

$$U' = U - \frac{1}{8\pi} H^2, \quad (9.1)$$

получаем при этом

$$dU' - HdI = 0, \quad (9.2)$$

Выбирая в качестве независимых переменных температуру и магнитное поле и пренебрегая явлением магнестрикции ( $\partial V / \partial H = 0$ ), получаем из (9.2):

$$\left( \frac{\partial U'}{\partial T} - H \frac{\partial I}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial U'}{\partial H} - H \frac{\partial I}{\partial H} \right) dH = 0$$

и, следовательно,

$$dT = - \frac{\left( \frac{\partial U'}{\partial H} - H \frac{\partial I}{\partial H} \right)}{\frac{\partial U'}{\partial T} - H \frac{\partial I}{\partial T}} dH. \quad (9.3)$$

Используя известные термодинамические соотношения

$$\frac{\partial U'}{\partial H} - H \frac{\partial I}{\partial H} = \Gamma \frac{\partial I}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial U'}{\partial T} - H \frac{\partial I}{\partial T} = C_H,$$

где  $C_H$  — теплоёмкость при постоянном поле, находим вместо (9.3)

$$dT = - \frac{\Gamma \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right) H}{C_H} dH. \quad (9.4)$$

Оценим порядок величины этого эффекта<sup>62</sup>. Как мы видели, при высоких температурах ( $kT \gg \mu H$ ) в парамагнетиках приближённо

имеет место закон Кюри (8.1), поэтому  $\frac{\partial I}{\partial T} = -\frac{CH}{T^2}$  и (9.4) примет вид

$$TdT = \frac{CH}{C_H} dH. \quad (9.5)$$

Интегрируя (9.5) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и от  $H=0$  до  $H=H_1$ , получаем (считая  $\Delta T = T_2 - T_1 \ll T_1 + T_2 = 2T$ )

$$\Delta T = \frac{CH^2}{2C_H T}. \quad (9.6)$$

Например, в случае кислорода  $C_H = 0,156 \cdot 4,18 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град. гр}}$ ,  $C = 0,0316$ ,  $T = 293^\circ \text{K}$

$$\Delta T = 0,83 \cdot 10^{-11} H_1^2.$$

Даже при  $H_1 = 30\,000$  гаусс  $\Delta T \sim 0,007^\circ$ , т. е. эффект явно ничтожный. Однако при очень низких температурах теплоёмкость тела резко падает; можно считать, что при  $T \sim 1^\circ \text{K}$  практически играет роль лишь электронная часть теплоёмкости, которая почти в 100 раз меньше теплоёмкости кристалла при обычных температурах. Тогда (9.6) при  $T \sim 1^\circ \text{K}$  даёт

$$\Delta T = 2,43 \cdot 10^{-9} H_1^2 \text{ и при } H_1 = 30\,000 \text{ гаусс } \Delta T \sim 2,05^\circ.$$

Этот результат количественно явно неправилен, однако он показывает, что при очень низких температурах магнетокалорический эффект может иметь относительно гораздо большее значение, чем при комнатных температурах. Количественная ошибка, допущенная в последнем вычислении, заключается в том, что мы без всякого основания допустили справедливость закона Кюри вплоть до самых низких температур. Как уже указывалось выше, при очень низких температурах намагниченность парамагнетиков уже не подчиняется простому закону (8.1), который должен быть заменён в данном случае более общим законом Кюри-Вейсса:

$$I = \frac{C}{T + \Theta}.$$

При этом вместо (9.6) получаем:

$$\Delta T = \frac{CH^2}{2C_H (T + \Theta)}. \quad (9.7)$$

Из формулы (9.7) видно, что даже при  $T$ , точно равной нулю,  $\Delta T \neq 0$  из-за отличной от нуля константы  $\Theta$ . Это означает, что благодаря наличию взаимодействия между элементарными носителями магнитного момента парамагнетика, обуславливающего появление константы  $\Theta$ , абсолютный нуль точно недостижим. Вместе с тем из (9.7) следует, что для целей магнитного охлаждения наиболее подходящими являются те вещества, у которых постоянная  $\Theta$  имеет минимальное значение.

Первые опыты по магнитному охлаждению были произведены Джиоком<sup>63</sup>, который, используя в качестве рабочего вещества сульфат гадолиния, получил температуру незначительно ниже 1°К. Де Гааз и Вирсма<sup>64</sup> получили более низкую температуру — 0,13°К, размагничивания такой же препарат от поля в 27 600 эрстед при начальной температуре 1,35°К до поля в 850 эрстед.

Еще большего успеха добились, когда вместо упомянутого вещества стали пользоваться солями типа квасцов, в которые входят ионы элементов группы железа. Наилучший результат был получен<sup>65</sup> с помощью хромокалиевого сульфата ( $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ), растворенного в немагнитных квасцах ( $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ), при котором была достигнута температура 0,0044°К. Объем образца при этом был равен 56 см<sup>3</sup> и процесс размагничивания велся от поля в 24 075 эрстед при 1,174°К до поля в 1 эрстед.

Схема экспериментальной установки для получения низких температур магнитным охлаждением изображена на рис. 42.

В связи с явлением магнитного охлаждения возникает существенный вопрос о кинетике этого процесса, т. е. о времени установления теплового равновесия между элементарными носителями магнитного момента (например, электронными спинами в незаполненных слоях атомных оболочек) и кристаллической решеткой. Следует заметить, что вообще процесс намагничивания парамагнетиков (см также ч. I, § 3)

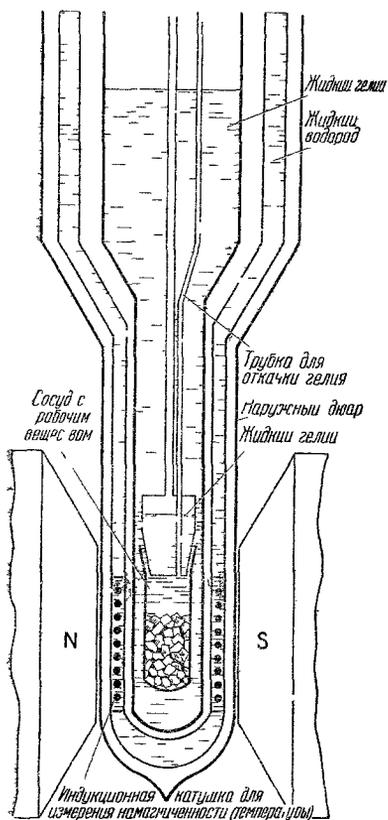


Рис 42 Схема аппаратуры для магнитного охлаждения.

существенно зависит от взаимодействия между атомными магнитиками. Теория показывает, что непосредственное действие магнитного поля на атомный магнитный момент сводится к прецессии этого момента вокруг направления магнитного поля, т. е. к диамагнитному эффекту. Однако если учесть, например, для реальных газов, что атомы вещества испытывают столкновения, то необходимо принять во внимание, что при каждом акте удара направление магнитных моментов атомов, вообще говоря, должно изменяться. Методы статистической

механики, как это было указано в § 8, автоматически и достаточно точно учитывают этот эффект теплового движения для процессов намагничивания макроскопических тел. Однако при этом мы узнаём лишь окончательный результат, который соответствует термодинамически равновесному состоянию.

Вопрос же о времени установления этого термодинамически равновесного состояния должен решаться методами физической кинетики. Для случая одно- и двухатомных парамагнитных газов этот вопрос был подробно исследован Гуревичем<sup>66</sup>, который показал, что для одноатомных газов, атомы которых находятся в  $S$ -состоянии (пары щелочных металлов), время релаксации порядка  $10^{-5}$  сек. В случае двухатомных молекул, в силу несферической симметрии их электронной оболочки также и в  $\Sigma$  состоянии, возможно «намагничивание» (изменение ориентации) даже изолированной молекулы. Гуревич нашёл, что магнитная восприимчивость, соответствующая этому процессу, составляет  $2/3$  от полной восприимчивости газа. Остальное намагничивание происходит вследствие столкновений; его время релаксации, как и в случае одноатомного газа, оказалось равным  $10^{-5}$  сек. Такое разделение «процесса» намагничивания двухатомных парамагнитных газов должно приводить к своеобразной дисперсии магнитной восприимчивости.

Таким образом, для того чтобы при адиабатическом размагничивании магнитная энергия  $\sim 2\mu_B H$  могла перейти от кристаллической решётки к элементарным магнитным моментам, должно существовать взаимодействие между спинами и колебаниями решётки. Вопрос о кинетике установления теплового равновесия между спинами и решёткой наиболее полно и последовательно исследован Ахизером и Померанчуком<sup>67</sup>, которые вместо полученной ранее Гайтлером и Теллером<sup>68</sup> сильно завышенной величины нашли, что время, по истечении которого температуры спинов и кристаллической решётки будут отличаться менее чем на 1%, при начальной температуре спинов  $0,0001^\circ \text{K}$  и начальной температуре решётки  $\ll 0,0001^\circ \text{K}$ , не превышает 1 секунды.

Таким образом, применимость метода магнитного охлаждения не ограничивается достигнутыми практическими результатами, и можно надеяться, что ближайшее будущее принесёт в этой важной области физики сверхнизких температур новые значительные успехи.

(Окончание см. т. XXXVI, вып. 4).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ II

### § 4

27. В. К. Аркадьев, Электромагнитные процессы в металлах, тт. I и II, 1936.
28. J. H. Van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford (1932).
29. Я. П. Терлецкий, ЖЭТФ, 9, 796 (1939).

### § 5

30. В. Л. Гинзбург, Сверхпроводимость, Из-во АН СССР (1946).

## § 6

31. Я. С. Шур, УФН, 20, 410 (1938).
32. P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, New York (1943).
33. Я. Г. Дорфман, Новые идеи в физике, сборн. № 11, Ленинград (1924).
34. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин, Физика металлов, ГТТИ (1933).
35. Л. Д. Ландау, *Zeits. f. Physik*, 64, 629 (1930).
36. См., например, Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику, Гостехиздат (1945).
37. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, ГТТИ (1940).
38. W. J. de Haas and P. M. van Alphen, *Proc. Acad. Sci. Amsterd.* 34, 1249 (1931).

## § 7

39. Э. Л. Андроникашвили и К. А. Туманов, УФН, 33, 469 (1947).
40. D. Shoenberg, *Proc. Roy. Soc.* 152, 10 (1935); R. Pateris, *Proc. Roy. Soc.*, 155, 613 (1936).
41. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 371 (1937); 13, 377 (1943).
42. В. К. Аркадьев, ДАН, 47, 18 (1945).

## § 8

43. См., например, Б. А. Введенский и Г. С. Ландсберг, Современное учение о магнетизме, ОГИЗ (1929).
44. См., например, Ф. Блох, Молекулярная теория магнетизма, ОНТИ, 1936, гл. III, § 3.
45. Я. Г. Дорфман, *Zeits. f. Physik*, 23, 286 (1924).
46. F. Hund, *Zeits. f. Physik*, 33, 855 (1925).
47. Р. И. Янус и В. И. Дрожжина, Сов. физ. (1935).
48. H. R. Wolfjer, *Leiden Comm.* 167b.
49. См. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат (1948), стр. 253.
50. W. Pauli, *Zeits. f. Phys.*, 41, 81 (1927).
51. Я. И. Френкель, *Zeits. f. Physik*, 49, 31 (1928).
52. I. V. Sampson a. F. Seitz, *Phys. Rev.*, 58, 633 (1940).
53. В. Вöhm a. W. Klemm, *Zeits. anorg. allg. Chem.*, 243, 69 (1939).
54. C. J. Gorter, *Physica*, 3, 503, 1006 (1936).
55. Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 15, 253, 344 (1945).
56. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 15, 409 (1945).
57. С. А. Альтшулер, Е. К. Завойский и Б. М. Козырев, ЖЭТФ, 17, 1122 (1947).
58. Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 16, 603 (1946).
59. С. Г. Салихов, ЖЭТФ, 17, 1070 (1947).
60. J. Broer, *Physica*, 10, 801 (1943).
61. И. Г. Шапошников, ЖЭТФ, 17, 824 (1947).
62. Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 17, 155 (1947).

## § 9

63. W. F. Giaque a. D. P. Mac Dougall, *Phys. Rev.*, 43, 768 (1933).
64. W. J. de Haas, E. C. Wiersma a. Kramers, *Nature*, 131, 719 (1933).
65. W. J. de Haas a. E. C. Wiersma, Доклад на 7 междунар. конгрессе холода (1936).
66. Л. Э. Гуревич, ЖЭТФ, 7, 544 (1937); 14, 318 (1944).
67. А. И. Ахиезер и И. Я. Померанчук, ЖЭТФ, 14, 342 (1944).
68. W. Heitler, a. E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, 155, 629 (1936).
69. R. H. E. van Rijn, *Low temperature physics* (1937).