МАГНЕТИЗМ И СПЕКТРОСКОПИЯ *

А. Зоммерфельд, Мюнхен

Элементарные соображения классической электродинамики показывают, что движущемуся электрону, обладающему механическим моментом **M**, необходимо приписать также и магнитный момент μ, равный:

$$\mu = \frac{e}{2\mathbf{M}}.$$

Если, как этого требует квантовая теория, считать, что механический момент **M** кратен величине $\frac{h}{2\pi}$, то мы получаем для элементарного магнитного момента значение:

$$\mu = \frac{e}{m} \cdot \frac{h}{4\pi}.$$

Назовем, как это обычно принято, величину в N раз большую этой (N — число Авогадро) магнетоном Бора

$$\mu_B = \frac{e}{m} \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot N = 5584.$$

На самом деле, уже в 1914 г. Нильс Бор обратил внимание автора на то обстоятельство, что целочисленные соотношения магнетонов, в конечном счете, должны быть обусловлены целочисленностью механических моментов **M** (выраженных в единицах $\frac{h}{2\pi}$).

Еще раньше, именно на I Сольвейском конгрессе, Ланжевен, в связи с докладом автора, вычислил основную

* Доклад, прочитанный на Сольвейском конгрессе в октябре 1930 г

единицу, которая отличалась от боровскаго магнетона только численным множителем ($\frac{1}{6}$). Приблизительно тогда же (в 1911 г.) Ганс предложил расчет магнетона, исходя из соображений, что кинетическая энергия движущегося по орбите электрона равна $h\nu$ (ν — число оборотов в секунду). Это предположение эквивалентно тому, что $\mathbf{M} = \frac{h}{\pi}$ и приводит к значению в два раза большему боровского магнетона.

Первоначальная идея о магнетоне исходит от П. Вейсса. Экспериментально определенное значение вейссовского магнетона

$$\mu_W = 1123 \text{ гаусс см},$$

так, что:

$$\frac{\mu_B}{\mu_W} = 4{,}97.$$

МЕТОД КЛАССИЧЕСКОЙ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

I. Первые выражения для объяснения соотношений

В статье, напечатанной в 1920 г., В. Паули* исходил из такого пространственного квантования, которое проводит к нормальному Зееман-эффекту и которое тогда (неправильно) было применено к водородному атому.

Ось момента количества движения электрона

$$\mathbf{M} = k \cdot \frac{h}{2\pi}$$

могла иметь по отношению к магнитному полю только $2k$ разрешенных положения. Эти положения таковы, что „магнитное квантовое число", т. е. проекция $\vec{k}$ на направление магнитного поля, принимало значения:

$$m = k,\ k-1, \ldots, 2,\ 1, -1, -2, \ldots -k.$$

Значение $m = 0$ (когда $\vec{k}$ перпендикулярно к полю) исключалось, все остальные положения имели одинаковый кван-

* W. Pauli, Phys. Z. *21*, 615, 1920.

товый вес. Величина $\cos^2\Theta$, которая в теории Ланжевена равна $\frac{1}{3}$, при таком квантовании получает следующие значения:

при $k=1$: $$\cos^2\Theta=\frac{1^2+1^2}{2}=1;$$

при $k=2$ $$\cos^2\Theta=\frac{1^2+\left(\frac{1}{2}\right)^2+\left(\frac{1}{2}\right)^2+1^2}{4}=\frac{5}{8};$$

вообще говоря,

$$\cos^2\Theta=\frac{1}{3}\,\frac{(k+1)\,(k+\frac{1}{2})}{k^2}.$$

Если вычислить молярную магнитную восприимчивость один раз по обычному способу по формуле Ланжевена с парамагнитным моментом $p\mu_W$, и затем по теории квантов с $k\mu$ и притом заменив $\frac{1}{3}$ на $\cos^2\Theta$, мы получаем:

$$\chi=\frac{p^2\mu_W^2}{3RT}=\frac{k^2\mu_B^2}{RT}\cos^2\Theta; \tag{1}$$

таким образом

$$\frac{p}{4{,}97}=k\sqrt{3\cos^2\Theta},$$

откуда

$p=$ 8,6 при $k=1$ у NO найдено $p\sim$ 9
$p=$ 13,6 при $k=2$ у O_2 найдено $p\sim$ 14

и вообще:

$$p+4{,}97\sqrt{(k+1)\left((k+\frac{1}{2}\right)}. \tag{2}$$

NO и O_2 были приведены как важнейшие представители парамагнитных газов. Паули попытался распространить свои расчеты так же и на твердые тела и жидкости. Он также рассмотрел трудности, которые возникают при применении пространственного квантования на двухатомные молекулы; по Паули, магнитные оси должны быть перпендикулярны оси симметрии.

П. С. Эпштейн * и В. Герлах ** тогда же распространили расчеты Паули на парамагнитные ионы атомов, в особенности для ионов железной группы. Значения, полученные из формулы (2) (разумеется не целые), лежат близко к значениям экспериментально найденным Вейссом, Кабрерой и их сотрудниками (исключая Ni^{++} и Fe^{++}). Этим же объясняются скачки через 5 единиц в шкале Вейсса в наблюдаемых значениях, так же как и частое нахождение среди наблюденных p значений $p \sim 9$ ($k = 1$), $p \sim 14$ ($k = 2$) $p = 19$ ($k \sim 3$) и т. д., Герлах указывает также на моменты Pd, Pt и некоторые дальнейшие, встречающиеся в железной группе, числа магнетонов, которые лежат близко к этим. Коссель уже в 1916 г. обнаружил, что ионы железной группы с одинаковым числом электронов, например Fe^{+++} и Mn^{++} или Mn^{+++} и Cr^{++}, обладают также и **одинаковым числом магнетонов** („магнитный закон смещения"), и что отрывание одного электрона у вышеприведенных ионов уменьшает p на 5 единиц, что непосредственно указывает на то, что каждому отдельному электрону нужно приписать по боровскому магнетону.

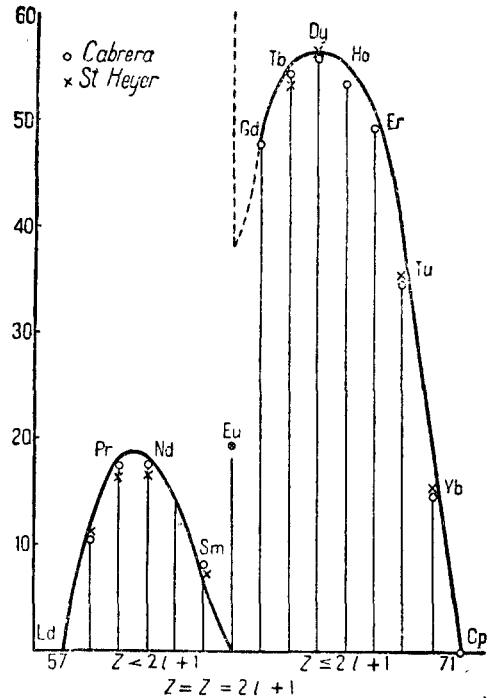

Рис. 1.

* P. Epstein, Science. 57, 532, 1923.

** W. Gerlach, Phys. Z. 24, 275, 1923, и „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", b. II.

2. Введение аномального Зееман-эффекта. Спектроскопические числа магнетонов

Вычисления по правилам нормального Зееман-эффекта для большинства атомов оказываются неправильными, и упразднение нулевого уровня (см. выше) является, с современной точки зрения, произвольным. Наоборот, значительно больше материала дает изучение аномального Зееман-эффекта, которое приводит к следующей картине: каждому спектроскопическому терму (уровню) необходимо приписать квантовое число j, которое (грубо говоря) соответствует общему моменту количества движения данного состояния. j состоит (опять грубо говоря) из момента количества движения электронной орбиты и собственного момента электрона. j представляет собою целое или полуцелое число в зависимости от того, четный ли атомный номер или нечетный. Зеемановское расщепление позволяет непосредственно определить значение магнитных моментов, относящихся к каждому j в данной системе термов.

Этот момент не равен $j\mu_B$, как это имеет место в нормальном Зееман-эффекте, но

$$\mu = gj\mu_B, \tag{3}$$

g — так называемый множитель расщепления Ланде.

Можно вести все расчеты так, как если бы j устанавливалось в пространстве таким образом, что проекция $\vec{j}$ на направление поля, которую мы опять обозначим через m („спектроскопическое магнитное квантовое число"), была бы, как и j, целым или полуцелым:

$$m = j,\ j-1,\ j-2 \ldots\ -j+1, -j.$$

Таким образом каждому уровню энергии соответствуют всего $2j+1$ положений в пространстве и соответственно $2j+1$ магнитных расщеплений. Каждое положение имеет квантовый вес, равный 1; общий квантовый вес терма в целом равен $2j+1$. Для вычисления восприимчивости χ нужно аналогично (1) выразить

$$\cos^2\Theta \cdot j^2 = \sum_{-j}^{+j} \frac{j\,m^2}{(2j+1)^2} = \frac{j(j+1)}{3}; \tag{4}$$

таким образом

$$\cos^2\Theta\cdot\mu^2=\frac{j(j+1)}{3}\cdot g^2\cdot\mu_B^2, \tag{4a}$$

$$\chi=\frac{j(j+1)}{3RT}\,g^2\mu_B^2. \tag{5}$$

Если определить χ через условно введенные вейссовские магнетоны

$$\chi=\frac{p^2\mu_B^2}{3RT}, \tag{5a}$$

сравнив (5) с (5a), получаем:

$$p\mu_W=\sqrt{j(j+1)}\,g\mu_B,\qquad \frac{p}{4{,}97}=\sqrt{j(j+1)}\cdot g. \tag{6}$$

При полном анализе спектроскопического терма можно определить не только j, но также входящие в g квантовые числа l и s (которые автором ранее обозначались через j_a и j_s). Таким образом числа магнетонов можно также рассчитать и спектроскопически. Когда автор * развил эту точку зрения „спектроскопических чисел магнетонов", вопрос об анализе сложных спектров находился еще в зачаточном состоянии; в особенности плохо тогда ориентировались еще в вопросе об основных состояниях ионов железной группы.

Из экспериментальных данных известно, что числа магнетонов этой группы возрастают от нуля (Ar или K^+ или Ca^{++}) до середины группы (Mn^{++} или Fe^{+++}) приблизительно прямолинейно, с тем чтобы после этого во второй половине группы несколько менее закономерно снова упасть до нуля (у диамагнитных Cu^+ или Zn^{++}), см. рис. 2. Предположенное вначале прямолинейное возрастание чисел магнетонов, подходящим образом экстраполированное, которое было в хорошем согласии с известными уже тогда основными термами нейтральных Cr и Mn, как оказалось позже, не совсем согласуется с спектроскопическими свойствами соответствующих ионов.

* A. Sommerfeld, Phys. Z. *24*, 360, 1923; Z. Physik. *19*, 20', 1923.

Идеальным по своей простоте примером пространственного квантования представляют собою пары щелочных металлов. Основной терм атома щелочного металла представляет собой дублет S-терма с $j=\frac{1}{2}$ и $g=2$. Здесь имеют место (как это непосредственно доказывает опыт Штерна-Герлаха) два возможных положения: параллельно и антипараллельно магнитному полю.

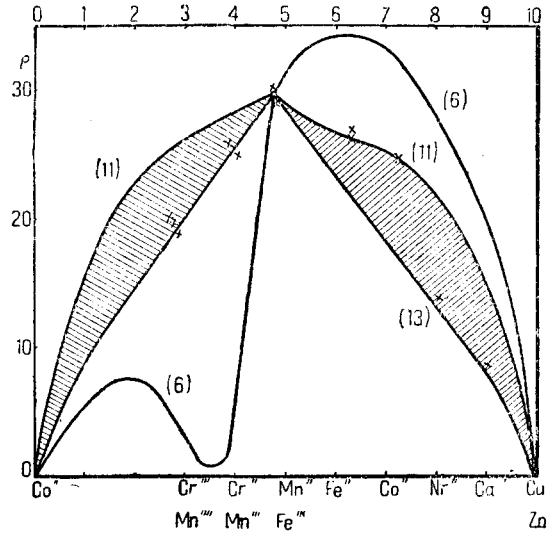

Рис. 2.

Таким образом

$$\frac{\cos^2\Theta}{\cos^2\Theta}=1;\ \cos^2\Theta\cdot j^2=\frac{1}{4},\ \text{соответственно уравнению (4);}$$

$$\mu^2=\mu^2_B;\qquad \text{соответственно уравнению (4а);}$$

Благодаря этому для щелочных металлов восприимчивость получается просто:

$$\chi=\frac{\mu^2_B}{RT},\ \text{соответственно уравнению (5).}\qquad (6а)$$

Так как из опыта Штерна-Герлаха известно, что магнитный момент атома щелочного металла равен боровскому магнетону, то по Ланжевену, т. е. при равномерном распреде-

лении направлений, следует ожидать восприимчивость в три раза меньшую, нежели по (6а). Наблюдения Герлаха * над парами щелочных металлов подтверждают формулу (6а) и показывают, таким образом, непосредственно, что на самом деле имеет место одностороннее установление магнитных осей. Уравнение (6а) совпадает со следующей формулой, которая вытекает из (6) для щелочных металлов:

$$p = 4{,}97 \cdot \sqrt{3} = 8{,}6.$$

Это то же самое значение, которое вычисляется, по Паули при $k = 2$ (ср. выше относительно NO). Наоборот, для триплетного S-терма $j = 1$, $g = 2$ по (6):

$$p = 4{,}97 \cdot \sqrt{2} = 14{,}0.$$

Здесь оказывается, таким образом, некоторое отклонение от формулы Паули для $k = 2$, причем наше теперешнее значение лежит ближе к тому, что выше было указано для O_2, нежели значение Паули. Если, вообще, сравнить выражения (6) и (2), приравняв jg в (6) k во (2) и положив $g = 2$ (S-терм), получаем в (6) $\sqrt{k(k+2)}$

$$\text{и во (2)} \sqrt{(k+1)\left(k+\frac{1}{2}\right)}$$

Разница между обоими выражениями незначительна при любых значениях k и совсем исчезает при $k = 1$ и $k = \infty$, когда оба выражения совпадают. Поэтому данные Эпштейна и Герлаха относительно распределения чисел магнетонов в вейссовской шкале сохраняют свои значения и с новой нашей точки зрения.

3. Число магнетонов редких земель

Применение теории „спектроскопических чисел магнетонов“ к железной группе натолкнулось на затруднения, но, как это показал Ф. Гунд **, для случая редких земель, ионы которых лучше определены и лучше защищены от

* W. Gerlach, Como-Congress., 1927.

** F. Hund, Z. Physik, *33*, 855, 1925.

внешних воздействий, эта теория приводит к полному успеху. В дальнейшем мы выйдем за пределы идей Гунда, поскольку мы дадим законченную формулу для последовательного ряда чисел магнетонов или, вернее, две таких формулы, одна из которых годна для первой подгруппы Стонера, а другая — для второй подгруппы, на которые распадается семейство редких земель *.

Как известно, у редких земель идет речь о заполнении N-кольца ($k=2$) f-электронами, т. е. электронами, у которых азимутальное квантовое число $l=3$ (в железной группе соответственно шла речь о d-электронах с $l=2$). Ввиду того, что мы все время будем интересоваться трехвалентными положительными ионами редких земель, мы совсем не будем рассматривать P-оболочки, равно как и O-оболочки, образующих замкнутую восьмиэлектронную группу. Полное количество f-электронов, по принципу Паули, равно $2(2l+1)=14$. Обозначим через z число f-электронов в каждом ионе, и обозначим еще число f-электронов, недостающих до четырнадцатиэлектронной группы через z'; таким образом:

$$z+z'=2\,(2l+1)=14;$$

z и z' являются теми независимыми переменными, в зависимости от которых мы будем строить нашу кривую числа магнетонов.

Правило Гунда для определения основного терма данной электронной конфигурации, как известно гласит: Комбинируют квантовые числа s и l, присущие отдельным электронным орбитам (s — осевое квантовое число, l — орбитальное квантовое число), таким образом, чтобы получающиеся „групповые квантовые числа“, во-первых, s и, во-вторых, l приняли максимальные значения. Эту комбинацию надо провести в предположении наличия магнитного поля, через которое определяются „магнитные квантовые числа“ m_s и m_l; тогда вычисляется:

$$\bar{s}=\sum m_s, \qquad \bar{l}=\sum m_l.$$

* Ср. статью автора в Ber. Wiener Akad., январь 1930 г.

Далее, m_s могут только принимать значения $\pm\frac{1}{2}$; таким образом s тогда и только тогда получает максимальное значение, когда все m_s равны между собой и равны $+\frac{1}{2}$. Соответственное максимальное значение

$$\bar{s}=\frac{z}{2}.$$

Из четырех отдельных квантовых чисел n, l, m_s m_l, к которым относится принцип Паули, первые три для f-электронов равны между собой для всех z, именно

$$n=4,\ l=3,\ m_s=+\frac{1}{2}.$$

Поэтому, по принципу Паули, должны быть различными все m_l. Но m_l могут принимать только следующие значения:

$$m_l=l,\ l-1,\ l-2,\ldots(l-1),-l.$$

Максимальное значение получается тогда, когда выбирают по очереди и складывают наибольшие значения m, т. е.

$$l=l+(l-1)+(l-2)+\ \ldots\ +(l-z+1)=$$

$$=\frac{z}{2}\,(2l-z+1). \qquad (7a)$$

То обстоятельство, что могут существовать только $2l+1$ различных значений m, показывает непосредственно, что подсчеты, которые до сих пор делались, годны лишь для случая когда $z\leqslant 2l+1$, т. е. для первой половины группы редких земель. Для $z>2l+1$ нужно, наоборот, принять в расчет не число наличных электронов, но число отсутствующих, т. е. заменить z через z', тогда получаем

$$s=\frac{z'}{2},\ l=\frac{z'}{2}\,(2l-z'+1),\ z'\leqq 2l+1. \qquad (7b)$$

Известно, что в пределах данного мультиплета j может принимать значения от

$$j_{\min}=|l-s| \quad \text{до} \quad j_{\max}=l+s.$$

В качестве дополнения к правилу Гунда мы, следовательно, должны принять, что: в первой половине группы наинизший энергетический уровень относится к внутреннему квантовому числу $j_{\min}$ (нормальный мультиплет), а во второй половине к—$j_{\max}$ (обращенный мультиплет). Из формул (7) и (7a) мы получаем для входящих в уравнение (6) величин z и j следующие значения:

$$z < 2l+1 \quad j = j_{\min} = |\bar{l} - \bar{s}| = \bar{l} - \bar{s} = \frac{z}{2}(2l - z); \tag{8}$$

$$z \geqq 2l+1, \quad j = j_{\max} = \bar{l} + \bar{s} = \frac{z'}{2}(2l - z' + 2).$$

С другой стороны, множитель g, входящий в уравнение (6), имеет следующее значение:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + \bar{s}(\bar{s}+1) - \bar{l}(\bar{l}+1)}{2j(j+1)} =$$
$$= \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\frac{(\bar{s} - \bar{l})(\bar{s} + \bar{l} + 1)}{j(j+1)}.$$

Подставляя соответствующие значения в эту формулу из (7) получаем:

$$\text{при } z < 2l+1, \quad g(j+1) = \frac{z}{2}(2l - z - 1) + 1; \tag{8a}$$

$$\text{при } z \geqq 2l+1, \quad gj = \frac{z'}{2}(2l - z' + 3). \tag{8b}$$

Приняв во внимание (8), получаем из (6):

$$z < 2l+1;$$

$$\frac{P}{4{,}97} = \sqrt{\frac{z(2l-z)}{z(2l-z)+z}} \cdot \left[\frac{z}{2}(2l - z - 1) + 1\right]; \tag{9a}$$

$$z \geqq 2l+1; \quad \frac{P}{4{,}97} = \sqrt{\frac{z'(2l - z' + 2) + 2}{z'(2l - z' + 2)}} \cdot \frac{z}{z'}\left[2l - z' + 3\right].$$

Согласно (9a) $p = 0$ при $z = 0$ La (лантан) и при $z = 2l$ Eu (европий), и имеет максимум между ними; при $z > 2l$ становится мнимым. Поэтому кривую на рис. 1 мы и обрываем на значении $z = 2l$. Согласно (9b) $p = 0$ при $z' = 0$

Ср (кассипий); при $z = 2l + 1$, Gd (гадолиний) правая часть (9b) становится равной $\sqrt{(2l+1)(2l+3)} = \sqrt{63}$, после того как она достигла максимума между диепрозием (Dy) и гольмием (Ho). Поэтому мы кривую, начиная с $z' = 2l + 1$ провели пунктиром, чтобы показать, что она здесь нереальна.

Совпадение с наблюдениями Стефана Мейера и Кабрера, как это уже известно из работы Гунда, удовлетворительно на всем протяжении кривой, за исключением La и Eu (у Eu можно предположить наличие примеси сильно магнитного Gd). Во всяком случае, разделение кривой на две части, соответствующих двум подгруппам Стонера, весьма харатерно; и вряд ли можно сомневаться в том, что спектроскопическая теория в редких землях охватывает наиболее характерные магнитные свойства.

4. Трудности в случае железной группы. Широкие и узкие мультиплеты. Зависимость от температуры

Можно было ожидать справедливости тех же законов и для железной группы (с $l = 2$ вместо 3). То обстоятельство, что этого на самом деле нет, можно объяснить тем, что между этими группами имеются следующие различия:

Мультиплетные уровни редких земель широко раздвинуты:

$$h \cdot \Delta\nu \gg kT.$$

У железной же группы они тесно расставлены:

$$h \cdot \Delta\nu < kT \text{ или } \sim kT.$$

Поэтому мы должны принять, что в редких землях для вычисления восприимчивости играют существенную роль только наинизшие уровни мультиплетов, тогда как в железной группе восприимчивость будет определяться всеми или, по крайней мере, многими уровнями.

Ясно, что когда идет речь о широко и узко раздвинутых уровнях, то следует подразумевать, что они отнесены к температуре, при которой они изучаются. Вместо того, чтобы говорить о большой или малой $\Delta\nu$, можно говорить о малой или большой T.

Исходя из этой точки зрения Лапорт и автор * пытались разъяснить вопрос о числах магнетонов для железной группы. Прежде всего бросается в глаза, что в середине группы $z = 2l + 1 = 5$ (Fe^{+++} или Mn^{++}), где, по (7а), $l = 0$, т. е. где мы имеем дело с S-термом, значение p, вычисленное из (6), хорошо сходится с измеренным 29,5 (Согласно (7) и (8), здесь $j = \frac{5}{2}$; секстетный S-терм.) На самом деле, разница между сильно и слабо расщепленными уровнями для S-терма пропадает, ибо S-терм всегда простой. Вследствие этого мы принуждены отнести те отклонения, которые имеют место в железной группе за счет множественности термов.

Если принять, что число ионов „занимающих" данный энергетический уровень, определяется по закону Больцмана, т. е. считать, что

$$N_j = (2j + 1)\, e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}$$

(где $2j + 1$ равно статистическому весу), то вместо (5) мы получим для восприимчивости

$$\chi = \frac{\Sigma (j) N_j j (j + 1) g^2}{\Sigma (j) N_j} \cdot \frac{\mu^2_B}{3R},$$

и соответственно этому вместо (6):

$$\frac{p}{4{,}97} = \sqrt{\frac{\Sigma N_j j (j + 1) g^2}{\Sigma N_j}}. \tag{10}$$

Суммирование здесь и в дальнейшем производится в пределах от $j = |l - s|$ до $j = l + s$. Разделив числитель и знаменатель дроби на множитель Больцмана для основного уровня, и измерив от этого уровня все $\Delta\nu_j$, причем последнее удобнее выразить не в числах колебаний, а в волновых числах (умножив частоту на скорость света c), мы уже должны под N_j понимать:

$$N^j = (2j + 1)\, e^{-\frac{hc\Delta\nu_j}{kT}}. \tag{10a}$$

* A. Sommerfeld u. O. Laporte, Z. Physik, 40, 333, 1931.

При очень широко раздвинутых мультиплетных уровнях (10) переходит, разумеется, в (6), причем все N_j пропадают, за исключением N_j, относящихся к основному уровню. При очень тесно расставленных уровнях мультиплета можно, наоборот, все экспоненциальные больцмановские множители положить равными единице и тогда получаем:

$$\frac{p}{4{,}97} = \sqrt{\frac{\Sigma(2j+1)j(j+1)g^2}{\Sigma(2j+1)}}. \qquad (11)$$

Оба крайние случая (6) и (11) представлены на рис. 2; к выяснению смысла кривой (13) мы перейдем в следующем параграфе. Кривая (6) имеет тот же характер, как и у редких земель и, следовательно, несимметрична относительно середины, кривая (11) — симметрична, ибо асимметрия обусловливается суммированием по j. Благодаря этой симметрии (11) приближается к наблюденным значениям для чисел магнетонов, которые в железной группе не обусловлены делением всей группы их на две подгруппы, по Стонеру, и, по крайней мере, приблизительно должны быть симметричны относительно середины группы. Следуя нашему рассуждению, можно было ожидать, что экспериментальные точки лягут где-то между обеими кривыми (6) и (11). Это имеет место для первой половины кривой, но не получается для второй половины ее (см. Ni^{++}, Co^{++}). Следствием из нашего рисунка, который требует экспериментальной проверки, является следующее: в первой половине железной группы константа Кюри, или, что то же самое, p, по Вейсу, должна иметь положительный температурный коэфициент, а во второй половине — отрицательный, потому что с увеличением T крайняя кривая мы должны были бы приближаться к (11) и потому что (11) в первой половине группы лежит ниже (6), а второй половине — выше нее. Однако мы увидим в следующем параграфе, что из совершенно иных предпосылок можно ожидать несколько меньший, но всегда положительный температурный коэфициент.

При выводе (11) было принято, что l и s* „нормально

* В дальнейшем мы будем опускать черточки на l и s.

взаимодействовали" с j и что j ориентировалось в магнитном поле так, как этого требует теория квантов. Но при очень слабо расщепленных мультиплетах, пожалуй, правильнее предположить, что взаимодействия между l и s вообще нет и что поэтому l и s могут в отдельности самостоятельно ориентироваться в магнитном поле. Последнее предположение позволяет заменить (11) более простым выражением

$$\frac{p}{4{,}97} = \sqrt{4s(s+1)+l(l+1)}. \tag{11a}$$

Доказать это можно следующим образом. Каждому из моментов количества движения s и l соответствует магнитный момент $\mu_s = 2s\mu_B$ и $\mu_l = l\mu_B$ соответственно. Проектируя их на направление магнитного поля, получаем

$$\mu_{\text{н}} = \mu_s \cos\Theta_s + \mu_l \cos\Theta_l. \tag{12}$$

Для вычисления восприимчивости нам нужно так же, как мы это делали в (1) и в (4), написать выражение для $\overline{\mu_{\text{н}}^2}$

$$\overline{\mu_{\text{н}}^2} = 4s^2 \cdot \overline{\cos^2\Theta_s} + 4s\,\overline{\cos\Theta_s}\,l\,\overline{\cos\Theta_l} + l^2\,\overline{\cos^2\Theta_l}, \tag{12a}$$

где магнитные квантовые числа m_s и m_l могут принимать все значения от $-s$ до $+s$ (или от $-l$ до $+l$), отличающиеся друг от друга на единицу. Поэтому

$$\overline{\mu_{\text{н}}^2} = \left(4\sum_{-s}^{+s}\frac{m^2{}_s}{2s+1} + \sum_{-l}^{+l}\frac{m^2{}_l}{2l+1}\right)\mu_B^2. \tag{12b}$$

Средний член мы опустили, ибо как $\cos\Theta_s$, так и $\cos\Theta_l$ равны нулю. Но так же как в (4), и здесь имеют место следующие соотношения:

$$\sum_{-s}^{+s}\frac{m^2{}_s}{2s+1} = \frac{s(s+1)}{3} \qquad \sum_{-l}^{+l}\frac{m^2{}_l}{2l+1} = \frac{l(l+1)}{3},$$

откуда

$$\overline{\mu_{\text{н}}^2} = [4s(s+1)+l(l+1)]\,\frac{\mu_B^2}{3}.$$

Последнее выражение эквивалентно (11a) так как 3, находящаяся в знаменателе, сокращается с 3 в формуле Ланжевена, служащей для определения p.

Ван-Флек количественно установил, что разница между (11) и (11a) незначительна. Вследствие этого мы можем воспользоваться нашей кривой (11) на рис. 2 также и для изображения (11a). Следует заметить, что волновая механика в случае очень мало расщепленных мультиплетов приводит непосредственно к уравнению (11a) даже без специального рассмотрения вопроса о способе взаимодействия между l и s.

Различие между сильно и слабо расщепленными мультиплетами, хотя оно введено и естественно, не может еще устранить тех трудностей, которые имеют место в железной группе. Это было показано подробно Лапортом, который рассчитал $\Delta\nu$ для ионов, где они непосредственно из опыта неизвестны, по довольно надежной релятивистской дублетной формуле (с подходящими экранирующими числами).

Полученные таким образом кривые для чисел магнетонов для первой половины группы лежат слишком низко, а для второй — слишком высоко по сравнению с экспериментально наблюденными точками. Далее, эти расчеты приводят к тому, что закон Косселя — „закон магнитного смещения“ — не должен был бы быть справедливым: кривая для трехвалентных ионов лежит несколько ниже соответствующей кривой для двухвалентных ионов, тогда как по закону Косселя они должны были бы перекрываться.

Вообще говоря, довольно сомнительно перенесение значений $\Delta\nu$, вычисленных для парообразного состояния, на растворы и кристаллы. Иоос * заметил, что окраска растворов в железной группе, которая первоначально Ладенбургом была поставлена в связь с парамагнитными свойствами оказывается непонятной, если исходить из данных для ионов в парообразном состоянии, потому что в искровом спектре этих паров нет ни одной линии поглощения в видимой области; соответствующие λ в общем < 1700 Å. Иоос из этого заключает, что, повидимому, окраска обусловливается комплексными образованиями, в которых обра-

* G. Joos. Ann. d. Phys. 81, 1076, 1926.

зуются слабо связанные соединения. Мы не можем согласиться с заключением, что и парамагнитные свойства нужно приписать не катиону, а комплексной соли.

5. Слабое и сильное взаимодействие с окружающей средой

Наряду с различием между сильно и слабо расщепленными мультиплетами Стонер * ввел и различие между слабо и сильно возмущенными мультиплетами. Энергетические уровни редких земель не только сильно расщеплены, но также слабо возмущены, так как их электроны, обусловливающие магнитные свойства, относятся к N-оболочке и защищены извне законченной O-оболочкой электронов, которая не влияет на магнитные свойства. Иначе дело обстоит у железной группы, где M-оболочка не „насыщена". Здесь оба электрона N-оболочки, которые, начиная с нейтрального кальция, находятся снаружи, в ионах дальнейших элементов отсутствуют, вовсе обнажая тем самым M-оболочку. Здесь, таким образом, „возмущение" активных в магнитном отношении электронов окружающей средой велико. Стонер предполагает, что это возмущение оказывает существенное влияние не на момент самого электрона s, а на орбитальный момент l и что это возмущение проявляется в том, что число l уменьшается. Поэтому он полагает в уравнении (11а), которое, как уже было упомянуто, существенно не отличается от (11), $l=0$, считая, что имеет место крайне сильное взаимодействие с окружающими электронами. И если уравнение (11а) может быть сохранено для случая слабо расщепленных и слабо возмущенных мультиплетов, то в случае слабо расщепленных, но сильно возмущенных мультиплетов вместо указанного уравнения должно иметь место следующее уравнение ($l=0$):

$$\frac{p}{4{,}97}=\sqrt{4s(s+1)}. \tag{13}$$

* Stoner, Phil. Mag, 8, 250, 1929.

Согласно уравнениям (7) и (7а) мы можем написать для первой и второй половины периода соответственно:

$$\frac{p}{4{,}97} = \left\{ \begin{array}{ll} \sqrt{z(z+2)} & z \\ \sqrt{z'(z'+2)} & z' \end{array} \right\} < 2l+1. \qquad (13а)$$

Полученная таким образом новая кривая, так же как и прежняя (11), симметрична относительно середины. Область между нею и кривой (11) на рис. 2 заштрихована. В этой области и должны лежать все экспериментально наблюденные точки, и, в зависимости от степени взаимодействия, ближе или дальше от (13), причем ближе к (13), нежели к (11), ибо в железной группе, вообще, следует ожидать очень сильного возмущения. Это, как показывает рис. 2, на самом деле и имеет место. Далее Стонер высказывает весьма простое соображение о том, что при низких температурах должна быть справедлива кривая (13) при высоких — (11). Температурная зависимость, согласно вышеуказанным соображениям, должна быть несколько слабее, нежели та, которую мы получили в предыдущем параграфе; температурный коэфициент в обеих половинах группы железа положителен. Ясно, что в середине и на концах группы уравнения (11) и (13) должны совпасть, ибо здесь мы всегда имеем S-терм, где $l = 0$.

Кривая (13) идет приблизительно прямолинейно, потому что при больших значениях z и z^1 можно в уравнении (13а) двойками пренебречь под корнем. Этим объясняется еще ранее замеченная автором целочисленная зависимость между числами магнетонов для ионов различных ступеней (ср. прим. § 5). Смысл уравнения (13) может также быть выражен следующим образом. При сильном взаимодействии электронов с окружающей средой числа магнетонов ведут себя так, как если бы состояние молекул всегда определялось своим S-термом.

Соображения Стонера относятся к растворам. Твердое кристаллическое состояние исследовал Бете *. Он также установил, что сильное взаимодействие соседних атомов

* Bethe, Ann. d. Phys. 3, 133, 1929.

кристалла вызывает более сильное возмущение орбитальных моментов, нежели осевых. Это подтверждается на характере зееман-эффекта (Беккерель).

Работы Бозе приводят к тому же результату, как Стонера, и становятся физически понятными в свете гипотезы Стонера о существовании сильного взаимодействия при не слишком высоких температурах. Бозе удачно сумел при помощи (13) и (13а) выразить наблюденные значения для группы железа.

6. Обобщение на случай двухатомных молекул

Относящиеся сюда формулы были выведены ван-Флеком из квантовой механики. Мы их здесь передадим только в переводе на язык старой теории. Необходимо себе представить, что момент орбиты l связан с атомом молекулы, т. е. связан с геометрической осью молекулы (линия, соединяющая ядра атомов), и под влиянием электрических сил может процессировать около направления поля, примерно так, как это имеет место при эффекте Штарка. Таким образом составляющая l, перпендикулярная геометрической оси, меняется при этом; составляющая же, параллельная геометрической оси, которую обозначим через λ, остается постоянной и квантованной. По значению λ и определяется характер термов: если $\lambda = 0$, то S-терм, $\lambda = 1$, P-терм, и т. д.

Наоборот, на осевой механический момент внутримолекулярные электрические силы мало влияют. Он ориентируется в пространстве таким образом, что не только S, но составляющие его на геометрическую ось, которые мы назовем через δ и которые одновременно с S целочисленны или полуцелочисленны, квантованы.

Возможны $2S+1$ различных положений S по отношению геометрической оси, отличающиеся значениям $\sigma = S$, $S-1 \ldots -S$; отсюда определяется их S — мультиплетность данного терма: при $S=0$ сингулет, $S=1$ дублет, $S=2$ триплет и т. д. Целые значения S дают нечетную, а полуцелые S дают четную мультиплетность. Так же, как и у атомов, нечетное число электронов у молекулы (сумма

электронов у обоих атомов) обусловливает полуцелое значение S, т. е. четную мультиплетность и наоборот. Полный момент количества движения (полный механический момент) молекул слагается из S, λ и вращательного момента, направленного перпендикулярно геометрической оси. Последний даже при небольших скоростях вращения достаточно велик благодаря большому моменту инерции молекулы. Полный механический момент (но не составляющая его, перпендикулярная геометрической оси) квантован; его квантовое число и отличает линию ротационного спектра.

Мультиплет определяется постоянным значением λ при разных положениях S относительно геометрической оси, т. е. переменной δ. Внутри данной ротационной полосы мультиплетная структура повторяется. Нам опять придется различать широкие и узкие мультиплеты.

При широких мультиплетах в магнитном отношении подлежат рассмотрению только наиболее низкие уровни. При этом $\delta = \pm S$ в зависимости от того, идет ли речь о нормальном или инвертированном мультиплете. В обоих случаях S совпадает с направлением геометрической оси (в том же или в противоположном направлении, что и λ). Магнитный момент имеет то же направление и равен

$$\mu = (2\delta + \lambda)\frac{e}{m} \cdot \frac{h}{4\pi}. \tag{14}$$

Так как геометрическая ось молекулы вследствие большого момента инерции молекулы не может сама ориентироваться в магнитном поле, но все положения ее относительно магнитного поля равновероятны, то $\cos^2\Theta = \frac{1}{3}$, а посему имеет место в точности формула Ланжевена.

Отсюда для числа вейссовских магнетонов получаем:

$$\frac{P}{4{,}97} = 2\delta + \lambda \tag{14a}$$

В качестве применения этого, рассмотрим молекулу NO. Число электронов $7 + 8 = 15$, т. е. нечетно. Основное состояние ^2P-терм с $\Delta\nu = 121$ $см^{-1}$, притом — нормальный

$^2P_{1/2}$ с $\sigma = \frac{1}{2}$, $\lambda = 1$ лежит ниже нежели уровень $^2P_{3/2}$ с $\sigma = +$ $= +\frac{1}{2}$ $\lambda = 1$.

При очень низких температурах $kT \ll hc\,\Delta\nu$ дублет можно рассматривать, как широкий. Применение уравнения (14) дает тогда $2\delta + \lambda = 0$, $p = 0$, т. е. NO при очень низких температурах должны приближаться к диамагнитному состоянию. При мало раздвинутых мультиплетах мы должны учитывать все уровни, получающиеся при различных положениях S для данной λ. При этом мы будем пользоваться представлением, которое было введено при выводе уравнения (12) с той только разницей, что вместо „положения относительно магнитного поля" мы должны будем говорить: положение относительно геометрической оси. Таким образом мы напишем аналогично (12) и (12a)

$$\mu_F = (2S \cdot \cos\Theta_s + \lambda) \cdot \mu_B, \tag{15}$$

где Θ_s — угол между S и направлением геометрической оси а λ совпадает с последней:

$$\overline{\mu_F^2} = (4S^2\,\overline{\cos^2\Theta_S} + 4S\cos\Theta_s \cdot \lambda + \lambda^2), \tag{15a}$$

где средний член правой части равен нулю и $S\cos\Theta_s = \sigma$:

$$\mu_F^2 = \left(4\sum_{-S}^{+S}\frac{\sigma^2}{2S+1} + \lambda^2\right)\mu_B^2 = \left[\frac{4S(S+1)}{3} + \lambda^2\right]\mu_B^2. \tag{15b}$$

Кроме составляющей σ по направлению геометрической оси, необходимо еще учесть и составляющую S, перпендикулярную к направлению геометрической оси S_n, которая не уничтожается быстрой прецессией, как это имеет место с нормальной составляющей l (см. выше). Пусть Θ' угол между S_n и магнитным полем, Θ — угол между геометрической осью и магнитным полем, тогда:

$$\mu_н = 2S_n\cos\Theta' + \mu_F\cos\Theta$$

$$\overline{\mu_н} = \frac{1}{3}(4S_n^2 + \overline{\mu_F^2}). \tag{15c}$$

Множитель $\frac{1}{3}$ появился потому, что геометрические оси и нормальные к ней составляющие S_n могут занимать в пространстве все положения с одинаковой вероятностью.

Далее имеем:

$$S_n^2 = |S|^2 - \sigma^2; \quad \overline{S_n^2} = |S|^2 - \delta^2$$

σ^2, как это уже было использовано в (15), равно $\frac{S(3+1)}{3}$.

$$S^2 = S(S+1) \text{ (вытекает из квантовой механики),}$$

откуда

$$S_n^2 = S(S+1) - \frac{S(S+1)}{3} = \frac{2}{3} S(S+1).$$

Подставляя это и (15b) в (15c) получаем:

$$\overline{\mu_H^2} = \frac{1}{3}[4S(S+1) + \lambda^2]\,\mu_B^2. \tag{16}$$

Пересчет в вейссовских магнетонах дает аналогичную (11a) формулу

$$\frac{P}{4{,}97} = \sqrt{4S(S+1) + \lambda^2} \tag{16a}$$

Разница состоит в том что l входит сюда только своей квантованной составляющей λ вместо $l(l+1)$. В случае молекулы NO, (16a) дает при высоких температурах, когда $kT > h \cdot \Delta\nu$, где оба дублета выступают соответственно их весам, верхний предел

$$\frac{P}{4{,}97} = 2.$$

NO, таким образом, не следует закону Кюри, его число магнетонов p возрастает от нуля при $P = \Theta$ до 10 при $P = \infty$.

Вычисленный Паули (см. § 1) $p = 8{,}6$ справедлив только для комнатных температур и отнюдь не имеет общего значения.

Другой пример дает O_2. Основное состояние его ^3S-терм* ($l=0$, $\lambda = 0$, $S = 1$, $\sigma = \pm 1$ и 0, т. е. три уровня). Здесь (16a) годно вплоть до самых низких температур и дает

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 880, 1928. Замечательно, что этот характер терма был заранее предсказан ван-Флеком из уравнения (16).

$$\frac{p}{4{,}97} = 2\sqrt{2}, \quad p = 14{,}0,$$

что хорошо согласуется с опытными данными и строгим соблюдением закона Кюри. Сравнение этого с уравнением (6а) для атомного ^3S-терма дает то же самое; причина этого лежит в том, что для одного S-терма l и λ становятся равными нулю.

Для NO ван-Флек рассчитал переходную формулу для средних температур, которая в наших обозначениях напишется следующим образом:

$$\frac{p}{4{,}97} = 2\sqrt{\frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x(1 + e^{-x})}} \qquad x = \frac{h \cdot \Delta\nu}{kT}; \quad \Delta\nu = 121 \text{ см}^3.$$

Она аналогична (только квантово-механически улучшена и приспособлена для NO) нашему прежнему уравнению (10).

Отсюда следуют уже раньше определенные крайние пределы для

$$T = 0, \quad x = \sim, \quad p = 0,$$
$$T = \sim, \quad x = 0, \quad p = 10.$$

Для некоторых промежуточных температур (16) была очень хорошо подтверждена Агарони и Шеррером *

* Zs. Physik 58, 749, 1929.