

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КВАСЦОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ $0,1^{\circ}\text{K}$

В течение 1949 г. появилось несколько работ¹⁻⁴, посвящённых изучению магнитных свойств квасцов и солей Туттона при температурах ниже $0,1^{\circ}\text{K}$.

Для получения температур ниже $0,5^{\circ}\text{K}$ применяют метод адиабатического размагничивания парамагнитных солей. Однако непосредственно измерять температуру (термодинамическую), полученную размагничиванием, невозможно. Поэтому обычно поступают следующим образом.

В первую очередь выбирают какой-нибудь магнитный параметр x . В качестве такого параметра, как указывают авторы, можно выбрать либо χ' (действительная часть комплексной магнитной восприимчивости), либо χ'' (мнимая часть комплексной магнитной восприимчивости), либо же остаточное намагничение Σ (которое отлично от нуля ниже точки Кюри, см. ниже).

Чтобы найти энтропию как функцию магнитного параметра, авторы производят адиабатическое размагничивание от температур, больших 1°K (при таких температурах энтропию можно вычислить). В конечном состоянии они оставляют маленькое поле (порядка одного эрстеда) и в этом поле измеряют магнитный параметр x . Таким способом получается функция $S(x)$ (так как при размагничивании энтропия не меняется).

Затем парамагнитной соли сообщается определённое количество тепла ΔQ и измеряется соответствующее изменение χ . Пользуясь этими данными и вторым законом термодинамики, можно определить абсолютную термодинамическую температуру конечного состояния, получаемого в результате адиабатического размагничивания.

Имеется несколько способов сообщения тепла парамагнитной соли; при температурах выше точки Кюри авторы помещали образец в переменное магнитное поле; в случае же температур ниже точки Кюри тепло подавалось путём прохождения определённого числа гистерезисных петель (см. ниже).

В результате опытов авторы определяют магнитную восприимчивость χ , остаточное намагничивание Σ и энтропию S как функции абсолютной температуры T .

Были изучены следующие вещества: калиево-хромовые квасцы $(KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, железо-аммониевые квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и две соли Туттона: $(K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ и $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Как указывают авторы, в случае солей Туттона точность полученных результатов невелика, вследствие чего мы ограничимся приведением результатов, полученных авторами для квасцов.

Эксперименты показали, что магнитная восприимчивость квасцов при понижении температуры возрастает, достигая при определённой температуре максимума.

Далее, оказалось, что квасцы обладают точкой Кюри, ниже которой появляется остаточное намагничивание.

В таблице приведены значения температуры, соответствующие максимальной магнитной восприимчивости (T_m), и температуры Кюри (T_k) двух изученных квасцов.

Авторы указывают на то, что отличие T_m от T_k возможно, не является истинным, а вызвано условиями опыта (разными способами подачи тепла).

Максимальные значения магнитной восприимчивости равны *) 1,9 для калиево-хромовых и 9 для железо-аммониевых квасцов.

Соответствующие значения магнитной проницаемости равны примерно 25 и 115.

Итак, опыты показали, что хромовые и железные квасцы при очень низких температурах становятся ферромагнитными, причём ферромагнетизм железных квасцов гораздо сильнее, чем хромовых (более высокая точка Кюри и большее χ).

Отметим, что ферромагнетизм квасцов вызван не обменным взаимодействием спинов, которое в квасцах роли не играет вследствие больших расстояний между парамагнитными ионами, а магнитным взаимодействием парамагнитных ионов (Cr^{+++} , Fe^{+++}) друг с другом. Поэтому надо ожидать сильной магнитной анизотропии этих квасцов ниже соответственных точек Кюри.

Простая оценка даёт, что точка Кюри, вызванная магнитным взаимодействием парамагнитных спинов, должна быть в случае квасцов порядка $0,05^\circ K$. Таким образом, железные квасцы ведут себя нормально, что же касается хромовых квасцов, то их магнитные свойства аномаль-

Квасцы	K Cr	NH_4Fe
T_m	0,0037	0,035
T_k	0,0040	0,042

*) Авторы приводят не значения восприимчивости, а значения так называемой магнитной температуры, которую легко перевести в восприимчивость, если известна постоянная Кюри.

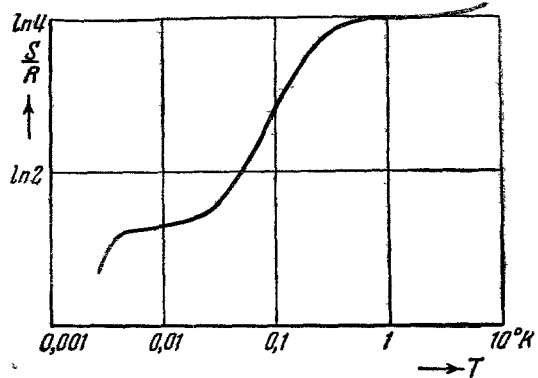
ны. У них при понижении температуры появление ферромагнетизма по какому-то причинам запаздывает.

Как показали эксперименты, ниже соответственных точек Кюри как железные, так и хромовые квасцы обладают остаточным намагничиванием порядка

нескольких $\frac{\text{гаусс} \cdot \text{см}^3}{\text{моль}}$.

В случае хромовых квасцов авторы наблюдали также гистерезисные петли.

На рисунке приведена полученная Гортегом и сотрудниками кривая зависимости энтропии калиевохромовых квасцов от температуры. Чтобы разобраться в виде этой кривой, надо рассмотреть расщепление энергетических уровней парамагнитного иона, вызванное электрическим полем соседних молекул (так называемый кристаллический Штарк-эффект).



Согласно рентгенографическим исследованиям⁵ ионы хрома или железа окружены в квасцах каждый шестью молекулами воды, которые составляют почти правильный октаэдр, чуть деформированный в направлении пространственной диагонали элементарного куба. Поэтому электрическое поле, в котором находятся эти ионы, является кубическим с малой тригональной добавкой (в элементарной ячейке имеются четыре парамагнитных иона и у них разные направления тригональных осей соответственно по четырем пространственным диагоналям элементарного куба).

Состояние свободного иона Cr^{+++} есть $3d^3 \ ^4F_{3/2}$. Однако кристаллическое поле полностью замораживает орбитальный момент $L=3$, и свободным (при температурах, значительно превышающих $0,25^\circ \text{K}$, см. ниже) остаётся лишь спин $S = \frac{3}{2}$. Состояние же свободного иона Fe^{+++} есть $3d^5 \ ^6S_{5/2}$, соответствующее свободному спину $S = \frac{5}{2}$.

В случае иона Fe кубическое поле делит шестикратно вырожденный спиновый уровень на двух- и четырёхкратно вырожденные уровни (причем нижним оказывается двукратно вырожденный уровень). В случае же иона Cr кубическое поле не вызывает расщепления четырёхкратно вырожденного спинового уровня; этот уровень расщепляется лишь тригональной частью поля на два двукратно вырожденных уровня.

Расщепление δ спинового уровня парамагнитного иона электрическим полем решетки авторы определяют, исходя из того, чтобы энтропия, наблюдаемая ими на опыте при температурах, больших $0,2^\circ \text{K}$, совпадала с теоретически вычисленной энтропией^{6,7}. При этом получается:

$$\delta = 0,25^\circ \text{K} \text{ для } \text{KCr-квасцов},$$

$$\delta = 0,20^\circ \text{K} \text{ для } \text{NH}_4\text{Fe-квасцов}.$$

При температурах, значительно превышающих δ , спин свободен и имеет $2S + 1$ возможных ориентаций. Соответственно энтропия (на моль, деленная на газовую постоянную) должна равняться $\ln 6$ — для железных и $\ln 4$ — для хромовых квасцов, что совпадает с опытом (при температурах ниже 2°K можно пренебречь энтропией решетки, вызванной колебаниями, по сравнению со спиновой энтропией).

Согласно теореме Нернста при понижении температуры энтропия должна стремиться к нулю. Действительно, имеются две причины к этому: во-первых, при температурах, меньших δ , энтропия должна стать равной $\ln 2$ вследствие того, что остаются лишь две возможные ориентации для спина. Во-вторых, вследствие магнитного взаимодействия спинов энтропия упадет до нуля.

Спад энтропии на кривой действительно имеется, однако недоумение вызывает следующее обстоятельство на кривой: имеется довольно длинное плато (масштаб температур логарифмический). Если уж плато имеется, то следовало бы ожидать, что значение $\frac{S}{R}$ на плато будет равным $\ln 2$, в действительности же $\frac{S}{R}$ на плато меньше $\ln 2$ примерно на 0,25.

Авторы высказывают мысль, что, возможно, это объясняется замораживанием спина ядра хрома вследствие его магнитного взаимодействия со спином иона хрома (9,5% природного хрома составляет изотоп Cr^{53} , ядро которого обладает спином).

Отметим в заключение, что наименьшая температура, полученная группой Гортера (размагничиванием калиево-хромовых квасцов), равна $0,003^\circ \text{K}$, что является рекордно низкой температурой

Г. Р. Хуцишвили

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. De Klerk, M. J. Steenland a. C. G. Gorter, *Physica* 15, 649 (1949).
2. M. J. Steenland, D. De Klerk a. C. G. Gorter, там же, 15, 711 (1949).
3. M. J. Steenland, L. C. Van-Der-Marel, D. D. Klerk a. C. G. Gorter, там же, 15, 906 (1949).
4. A. H. Cooke, *Proc Phys. Soc.* 62, A, 269 (1949).
5. H. Lipson a. C. A. Beevers, *Proc Roy. Soc.* 148, 664 (1935).
6. J. H. Van-Vleck, *Journ Chem. Phys.* 5, 320 (1937).
7. M. H. Hebb a. E. M. Purcell, *Journ Chem Phys.* 5, 338 (1937).