Используя (1.3.46), получаем формулы, которые можно употреблять при расчетах объемной магнитострикции:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,S} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,S}.$$

Заменяя p на σ, а V на l, найдем соответствующие формулы для линейной магнитострикции:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,T} = \left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p,T}, \quad \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,S} = \left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p,S}. \qquad (1.3.47)$$

§ 1.4. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

В этом параграфе мы рассмотрим, чем определяются магнитные свойства свободных ионов двух переходных групп с незаполненными внутренними оболочками $3d$ и $4f$, которые входят в состав подавляющего большинства магнитных кристаллов. Анализ строения незаполненной оболочки этих ионов облегчается тем, что для них справедлива схема Рассела — Саундерса. При этом орбитальные и спиновые моменты количества движения можно считать суммирующимися независимо и образующими результирующие орбитальные и спиновые моменты оболочки в целом, т. е.

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{l}_i, \qquad (1.4.1)$$

$$\boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{s}_i. \qquad (1.4.2)$$

Полный момент количества движения оболочки

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}. \qquad (1.4.3)$$

Набор энергетических уровней данной электронной конфигурации при фиксированных значениях L и S и изменяющимся взаимным расположением их, т. е. изменяющимся J, называется *термом*.

Основной терм, т. е. терм с наименьшей энергией, определяется эмпирически установленными правилами Хунда: *основным является терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением S и наибольшим (возможным при этом S) значением L.* Следует отметить, что пока ничего не говорилось о полном моменте J. Оказывается, что справедливо утверждение: *при нормальном порядке уровней (первая половина $3d$ или $4f$ периода) J должно быть минимальным, т. е. L и S антипараллельны, а при обратном (вторая половина периода) — J должно быть максимальным, L и S параллельны.* Иногда это утверждение называют третьим правилом Хунда.

Третье правило Хунда определяет, таким образом, основной уровень терма. Положение возбужденных уровней терма (компонент тонкой структуры) определяется величиной спин-орбитального взаимодействия. Число компонент тонкой структуры, очевидно, равно $2S+1$ при $L \geqslant S$ и $2L+1$ при $S \geqslant L$.

Атомные и ионные термы принято обозначать так же, как и для отдельных электронов, но здесь состояния с различными значениями полного орбитального момента L обозначаются не малыми, а большими буквами латинского алфавита:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Обозначение	S	P	D	F	G	H	J	K	L	M	N

Слева вверху буквенного символа указывается число $2S+1$, называемое мультиплетностью терма (надо, однако, иметь в виду, что это число определяет число компонент тонкой структуры лишь при $L \geqslant S$). Справа внизу указывается значение полного момента J. Так, например, символ ^2P обозначает терм с $L=1$, $S=\frac{1}{2}$, а символ $^2P_{1/2}$ — энергетический уровень этого терма с $J=\frac{1}{2}$.

Собственные значения квадратов орбитального, спинового и полного момента количества движения выражаются обычными соотношениями

$$L(L+1)\hbar^2, \quad S(S+1)\hbar^2, \quad J(J+1)\hbar^2. \qquad (1.4.4)$$

Полезно также выписать выражения для собственных значений магнитных моментов при заданных квантовых числах:

$$\mu_J = g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}, \quad \mu_L = g_L\mu_B\sqrt{L(L+1)}, \quad \mu_S = g_S\mu_B\sqrt{S(S+1)}, \qquad (1.4.5)$$

где g — фактор Ланде, причем $g_L=1$, $g_S=2$,

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \qquad (1.4.6)$$

Следовательно,

$$\mu_L = \mu_B\sqrt{L(L+1)},$$

$$\mu_S = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)} = \mu_B\sqrt{2S(2S+2)} = \mu_B\sqrt{n(n+2)}, \qquad (1.4.7)$$

где n — число электронов или дырок в оболочке (см. ниже).

Вводя фактор

$$\gamma = g\frac{e}{2mc}, \qquad (1.4.8)$$

получаем прямую связь (1.4.5) с (1.4.4) в виде соотношений

$$\mu_J = \gamma_J\hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad \mu_L = \gamma_L\hbar\sqrt{L(L+1)}, \quad \mu_S = \gamma_S\hbar\sqrt{S(S+1)}. \qquad (1.4.9)$$

И наконец, выражения для z-компонент магнитных моментов собственных значений проекций магнитных моментов на ось квантования задаются формулами:

$$\mu_z^J = g_J M_J \mu_B, \quad \mu_z^L = g_L M_L \mu_B, \quad \mu_z^S = g_S M_S \mu_B, \qquad (1.4.10)$$

где магнитные квантовые числа M_J, M_L и M_S принимают соответственно значения от J до $-J$, от L до $-L$ и от S до $-S$. Значения z-компонент определяют величину зеемановской энергии взаимодействия магнитных ионов с внешним полем $\mathbf{H}$

$$\mathcal{H}_{\text{зеем}} = \mu_B \mathbf{H} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}). \qquad (1.4.11)$$

Пользуясь введенными понятиями и символами, можно на конкретных примерах показать, как описываются магнитные свойства переходных ионов. Электронная конфигурация незаполненной оболочки определяется количеством электронов данного типа (индекс справа сверху у малой латинской буквы, соответствующей орбитальному квантовому числу). В табл. 1.2 приведены электронные

Таблица 1.2

Электронные конфигурации p-, d-, f-оболочек и основные термы, определенные с помощью правил Хунда

p^1 p^2 p^4 p^5 p^3	d^1 d^2 d^3 d^4 d^5 d^9 d^8 d^7 d^6	f^1 f^2 f^3 f^4 f^5 f^6 f^7 f^{13} f^{12} f^{11} f^{10} f^9 f^8
^2P ^3P ^4S	^2D ^3F ^4F ^5D ^6S	^2F ^3H ^4I ^5I ^6H ^7F ^8S

конфигурации p-, d- и f-оболочек и их основные термы, определенные с помощью правил Хунда.

Наиболее глубоко лежащими термами здесь являются ^2P, ^3P, ^4S, ^2D, ^5D, ^6S, ^2F, ^7F, ^8S, поскольку данному максимальному значению спинового момента S в этих случаях соответствует лишь одно значение L. В табл. 1.3 приведены основные уровни для различных $3d$-ионов, а также рассчитанные по формулам (1.4.5) и (1.4.7) значения атомных магнитных моментов.

Перейдем теперь к редкоземельным ионам (РЗМ), в которых происходит постепенная застройка электронной $4f$-оболочки (от La, $z=57$ с конфигурацией $4f^0$ до Lu, $z=71$ с конфигурацией $4f^{14}$). За магнитные свойства редкоземельных соединений ответственны именно электроны незаполненной $4f$-оболочки, которые хорошо локализованы, т. е. радиус $4f$-оболочки мал по сравнению с постоянной решетки, и, кроме того, они экранируются внешними заполненными оболочками ($5s^2$ и $5p^6$) от влияния соседних атомов. Поэтому атомы или ионы РЗМ в магнитном отношении часто ведут себя как невзаимодействующие, и расчет магнитных моментов свободных редкоземельных ионов дает разумные значения магнитных моментов этих ионов в кристаллах и даже в металлах. В табл. 1.4 приведены основные характеристики редкоземельных трехзарядных ионов. В пятом столбце приведено $\mu_{\text{теор}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$, в шестом μ с учетом влияния возбужденных состояний. Видно, что $\mu_{\text{теор}}$ и $\mu_{\text{эксп}}$ достаточно хорошо согласуются, кроме Sm и Eu. В этих случаях возбужденные уровни находятся близко от основного, и учет их заселенности приводит к увеличению μ для Sm^{3+} и к появлению μ у Eu^{3+}.

Таблица 1.3

Основные характернстнки 3d-ионов

Ион	Электронная конфигурация	Основной уровень	$\mu_{\text{теор}}$, μ_B		$\mu_{\text{эксп}}$, μ_B	ξ-параметр спнн-орбнтального расщеплеиия, $см^{-1}$
			$\sqrt{n(n+2)}$	$g\sqrt{J(J+1)}$		
Sc^{3+}	$3d^0$	$^1S_0$	0	0	0	—
Ti^{3+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	1,8	154
V^{3+}	$3d^2$	$^3F_2$	2,83	1,63	2,8	105
Cr^{3+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,8	91
Mn^{3+}	$3d^4$	$^5D_0$	4,9	0	4,9	88
Mn^{2+} Fe^{3+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9	0
Fe^{2+}	$3d^6$	$^5D_4$	4,9	6,7	5,4	—103
Co^{2+}	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	3,87	6,63	4,8	—178
Ni^{2+}	$3d^8$	$^3F_4$	2,83	5,59	3,2	—325
Cu^{2+}	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	1,73	3,55	1,9	—829
Cu^{1+}	$3d^{10}$	$^1S_0$	0	0	0	—

Таблица 1.4

Основные характеристики редкоземельных ионов

Ион	Электронная конфигурация	Основной уровень	Фактор Ланде g	$\mu_{теор}$, μ_B	$\mu_{теор}$, с учетом парамагнетизма Ван-Флека	$\mu_{эксп}$	ξ_{4f}, см$^{-1}$
La^{3+}	$4f^0$	$^1S_0$	0	0	0	диам.	—
Cl^{3+}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	0,857	2,54	2,56	2,39	640
Pr^{3+}	$4f^2$	$^3H_4$	0,800	3,58	3,62	3,6	750
Nd^{3+}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	0,727	3,62	3,68	3,62	900
Pm^{3+}	$4f^4$	$^5I_4$	0,600	2,68	2,83	—	—
Sm^{3+}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0,286	0,84	1,55	1,54	1180
Eu^{3+}	$4f^6$	$^7F_0$	0	0	3,4	3,61	—
Gd^{3+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	2,00	7,94	7,94	8,2	—
Tb^{3+}	$4f^8$	$^7F_6$	1,00	9,7	9,7	9,6	1620
Dy^{3+}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	1,33	10,6	10,6	10,5	1820
Ho^{3+}	$4f^{10}$	$^5I_8$	1,25	10,6	10,6	10,5	2080
Er^{3+}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	1,20	9,6	9,6	9,5	2470
Tu^{3+}	$4f^{12}$	$^3H_6$	1,17	7,6	7,6	7,2	2750
Yb^{3+}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	1,14	4,5	4,5	4,4	2950
Lu^{3+}	$4f^{14}$	$^1S_0$	0	0	0	диам.	—

В структуре свободных ионов остались еще нерассмотренными два важных вопроса:

1) возможность расчета расстояния между уровнями данного терма;

2) объяснение существования прямого и обратного порядка уровней в терме.

Оба эти вопроса разрешаются после учета спин-орбитального взаимодействия. Введем оператор спин-орбитального взаимодействия:

$$\hat{U}_{LS} = \xi_{LS}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}, \tag{1.4.12}$$

где ξ_{LS} — параметр спин-орбитального взаимодействия положительный при прямом порядке уровней и отрицательный при обратном.

Рассмотрим простейшую одноэлектронную систему с произвольным l и $s = 1/2$ (дублетный уровень $2s + 1 = 2$). В этом случае полный момент может иметь значения $j_1 = l + 1/2$, $j_2 = l - 1/2$. Собственные значения квадратов операторов $\hat{\mathbf{j}}$, $\hat{\mathbf{l}}$, $\hat{\mathbf{s}}$:

$$\hbar^2 j(j+1), \quad \hbar^2 l(l+1), \quad \hbar^2 s(s+1). \tag{1.4.13}$$

Поскольку $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$, то

$$\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{l}\hat{s}, \tag{1.4.14}$$

из (1.4.13) и (1.4.14) получаем собственные значения $\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}$:

$$\hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \tag{1.4.15}$$

Таким образом, мы имеем

$$E_{so} = \xi'_{nl}\hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}, \tag{1.4.16}$$

или

$$E_{so} = \xi_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}, \tag{1.4.17}$$

где $\xi_{nl} = \xi'_{nl}\hbar^2$, а E_{so} — собственные значения оператора энергии спин-орбитального взаимодействия. Теперь можно найти разность между уровнями с $j_1 = l + \frac{1}{2}$ и $j_2 = l - \frac{1}{2}$:

$$\Delta E_{so} = \xi_{nl} \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right) - \left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)}{2} = \xi_{nl}\left(l + \frac{1}{2}\right) \tag{1.4.18}$$

или

$$\Delta E_{so} = \xi_{nl}(j_2 + 1). \tag{1.4.19}$$

Докажем, что можно получить формулу типа (1.4.19) и для многоэлектронной системы и что $(l—s)$-взаимодействие меняет знак при переходе через середину группы.

Пусть сначала число электронов k меньше $n/2$, где n — полное число электронов рассматриваемой группы. Относительно $\hat{U}_{LS}$ можно сделать следующее предположение:

$$\hat{U}_{LS} = \sum_i \xi_{nl}\hat{\mathbf{l}}_i\hat{\mathbf{s}}_i. \tag{1.4.20}$$

В рассматриваемом случае полный спин

$$\hat{S} = k\hat{s}_i. \tag{1.4.21}$$

Теперь с учетом того, что $k = 2S$ и при предположении, что ξ_{nl} не зависит от i, формула (1.4.20) примет вид

$$\hat{U}_{LS} = \xi_{nl} \frac{\hat{\mathbf{S}}}{2S} \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i = \frac{\xi_{nl}}{2S} \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}. \tag{1.4.22}$$

Здесь можно ввести $\xi_{LS} = \xi_{nl}/2S$ — многоэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, и мы получаем формулу (1.4.12).

Остановимся теперь на возможности существования обратного порядка уровней. Пусть $k \geqslant n/2$. Введем k' — число дырок в оболочке, так что $k + k' = n$, или $k = n - k'$. Тогда

$$\hat{U}_{LS} = \xi_{nl} \sum_k \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_i = \xi_{nl} \sum_n \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_i - \xi_{nl} \sum_{k'} \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_i. \tag{1.4.23}$$

Первый член равен нулю, так как заполнена вся оболочка, и, следовательно,

$$\hat{U}_{LS} = -\xi_{n'} \sum_{k'} \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_i = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = -\xi_{LS} \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}. \tag{1.4.24}$$

Таким образом, при переходе через середину группы многоэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия изменяет знак, оставаясь по форме (но не по величине!) неизменным.

Расстояние между соседними уровнями данного терма определяется правилом интервалов Ланде (вывод формулы совершенно аналогичен выводу формулы (1.4.19))

$$\Delta E_{J,J+1} = \xi_{nl} (J + 1). \tag{1.4.25}$$

Из этой формулы, в частности, видно, почему только для ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} в табл. 1.4 пришлось вводить поправку на влияние ближайшего возбужденного уровня.

С учетом вышеизложенного легко найти ширину основного терма — разность энергий между верхним и нижним уровнем. Оказалось, что она равна

$$\Delta F_{J_{\min}, J_{\max}} = \begin{cases} S(2L + 1)\xi_{nl}, & \text{для } L \geqslant S, \\ L(2S + 1)\xi_{nl}, & \text{для } L \leqslant S. \end{cases} \tag{1.4.26}$$

В заключение можно оценить величину ξ_{nl}, по которой сразу же определяется ξ_{LS}.

Прямые расчеты одноэлектронного параметра ξ_{nl} в водородоподобном атоме привели к формуле

$$\xi_{nl} = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2a_0^3} \frac{Z_{\text{эфф}}^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right)(l + 1)}, \tag{1.4.27}$$

где $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma$ — эффективный заряд ядра с учетом экранировки заряда электронами внутренних оболочек, а a_0 — боровский радиус

В частности, для $3d$-электронов

$$\xi_{3d} = 1{,}44 \cdot 10^{-2} Z^4 \text{ см}^{-1}. \tag{1.4.28}$$

Экспериментальные значения ξ_{LS} для $3d$-ионов приведены в табл. 1.3, а значения ξ_{4f} в табл. 1.4.

Приведем для ориентировки численные значения ξ_{4f}, рассчитанные по формуле (1.4.27) при $\sigma = 35$ для двух редкоземельных ионов. Для празеодима ($Z = 59$) $\xi_{4f} = 720$ см$^{-1}$ и для туллия ($Z = 69$) $\xi_{4f} = 2900$ см$^{-1}$.

§ 1.5. ПАРА- И ДИАМАГНЕТИЗМ СВОБОДНЫХ ИОНОВ

Рассмотрим систему, содержащую N невзаимодействующих частиц в единице объема, каждая из которых обладает магнитным моментом μ_0. В сферической системе координат направление μ_0 можно задать полярным и азимутальным углами θ и φ. Угол θ отсчитывается от оси z, вдоль которой направлено внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$. Энергия магнитного момента μ_0 во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$ не зависит от φ и равна

$$E_H = -\boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{H} = -\mu_0 H \cos\theta. \tag{1.5.1}$$

Фазовый интеграл в этом случае запишется так:

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

Термодинамический потенциал $\Phi = -kT \ln Z$, и, следовательно, намагниченность

$$I = -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = N\mu_0 \left(\operatorname{cth} \frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 H}\right) =$$

$$= N\mu_0 \left(\operatorname{cth}\alpha - \frac{1}{\alpha}\right) = N\mu_0 L(\alpha), \tag{1.5.2}$$

здесь $\alpha = \mu_0 H/kT$, а $L(\alpha)$ — функция Ланжевена.

Видно, что при $\alpha \to \infty$ (низкие температуры или сильные магнитные поля) $I = N\mu_0$, т. е. парамагнетик намагничивается до насыщения. При $\alpha \ll 1$ (средние температуры и малые магнитные поля) (1.5.2) приобретает вид

$$I = N\mu_0 \frac{\alpha}{3} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} H = \frac{C}{T} H, \tag{1.5.3}$$

где $C = N\mu_0^2/3k$ — константа Кюри. Отсюда можно определить магнитную восприимчивость

$$\varkappa = \frac{I}{H} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \qquad (1.5.4)$$

т. е. мы получили закон Кюри для парамагнитной восприимчивости.

В этом расчете мы предполагали, что каждый магнитный момент может быть направлен произвольно, т. е. рассматривали классический случай. При учете пространственного квантования углового момента количества движения z-компонента магнитного момента

$$\mu_z = g\mu_B J_z = \mu_z^m \frac{J_z}{J}, \qquad (1.5.5)$$

где J — максимальное значение J_z, а $\mu_z^m = g\mu_B J$ — максимальное значение μ_z. J_z принимает значения $J, J-1, \ldots, -(J-1), -J$.

Энергия магнитного момента во внешнем поле

$$E_H = -\mu_z^m \frac{J_z}{J} H, \qquad (1.5.6)$$

фазовая сумма

$$Z = \sum_n g_n \exp(-E_n/kT), \qquad (1.5.7)$$

и, следовательно,

$$I = -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = N\mu_z^m \frac{\sum \frac{J_z}{J} \exp(J_z \mu_z^m H/JkT)}{\Sigma \exp(J_z \mu_z^m H/JkT)} =$$

$$= N\mu_z^m \left(\frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2J} \right) = N\mu_z^m B_J(\alpha), \qquad (1.5.8)$$

где $\alpha = \frac{g\mu_B JH}{kT} = \frac{\mu_z^m H}{kT}$, а $B_J(\alpha)$ — функция Бриллюэна. Видно, что при переходе к классическому пределу $J \to \infty$ функция Бриллюэна переходит в функцию Ланжевена. При $\alpha \to \infty$ (сильные поля или низкие температуры) $I = N\mu_z^m$, т. е. достигается магнитное насыщение. Для тех парамагнитных кристаллов, в которых можно пренебречь воздействием электростатических полей соседних ионов на магнитоактивные ионы, формула (1.5.8) дает превосходное согласие с экспериментом (см. рис. 1.7).

При $\alpha \ll 1$ функцию Бриллюэна $B_J(\alpha)$ можно разложить в ряд

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J}\alpha - \frac{(J+1)^2 + J^2(J+1)}{27J^3}\alpha^3 + \ldots,$$

и уравнение (1.5.8) принимает вид

$$I = \frac{Ng_J^2\mu_B^2 H}{3kT} J(J+1). \qquad (1.5.9)$$

Используя из (1.4.5) выражение $\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$, запишем уравнение (1.5.9) в форме, совпадающей с (1.5.4):

$$\varkappa = \frac{N\mu_J^2}{3kT}. \qquad (1.5.10)$$

Используя формулы (1.4.5), можно из простых физических соображений получить формулы типа (1.5.10) для различных частных

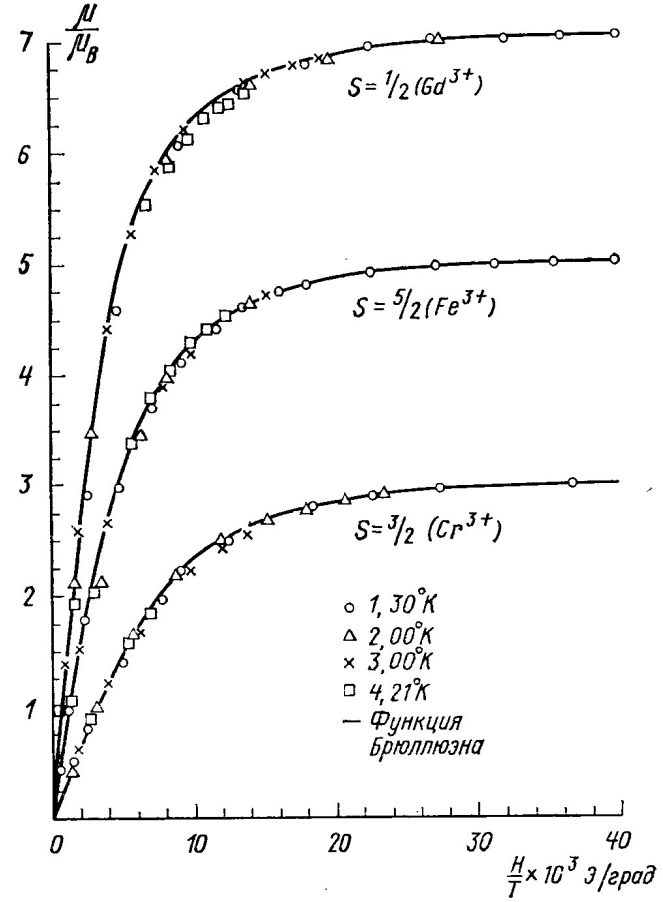


Рис. 1.7. Зависимость намагниченности от поля парамагнитных ионов в кристаллах [3]

случаев с другим значением момента μ. Например, когда орбитальный магнитный момент «заморожен» кристаллическим полем (см. § 1.8), то следует пользоваться формулой

$$\varkappa = \frac{N\mu_S^2}{3kT}, \qquad (1.5.11)$$

где $\mu_S = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$. Когда связь между L и S разорвана и они дают независимые вклады в парамагнетизм, то

$$\varkappa = \frac{N\mu_{эфф}^2}{3kT}, \tag{1.5.12}$$

где

$$\mu_{эфф} = \mu_B [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}.$$

Мы рассчитали парамагнетизм системы атомов, находящихся в основном состоянии. Рассмотрим теперь задачу о пара- и диамагнетизме свободных ионов во втором приближении теории возмущений, т. е. учтем влияние возбужденных состояний.

Гамильтониан для одного из невзаимодействующих ионов может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A}_i\right)^2 + V(x_i, y_i, z_i). \tag{1.5.13}$$

Суммирование ведется по всем электронам иона, V — потенциальная энергия системы, не зависящая от H, $\mathbf{A}$ — вектор-потенциал. Если H направлено вдоль z, то компоненты вектор-потенциала можно выбрать такими:

$$A_{x_i} = -\frac{1}{2} y_i H, \quad A_{y_i} = \frac{1}{2} x_i H, \quad A_{z_i} = 0. \tag{1.5.14}$$

С учетом этого (1.5.13) принимает вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} - H\frac{e}{2mc}(x_i p_{y_i} - y_i p_{x_i}) + \right.$$
$$\left. - H^2 \left(\frac{e}{8mc^2}\right)(x_i^2 + y_i^2)\right] + V(x_i, y_i, z_i). \tag{1.5.15}$$

$\frac{e}{2mc}(\hat{x}_i \hat{p}_{y_i} - \hat{y}_i \hat{p}_{x_i})$ — оператор z-компоненты орбитального магнитного момента, поэтому

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} - H\mu_z + H^2 \frac{e^2}{8mc^2}(x_i^2 + y_i^2)\right] + V(x_i, y_i, z_i). \tag{1.5.16}$$

Если теперь предположить, что магнитное поле мало изменяет исходную систему энергетических уровней иона, то члены с H в (1.5.16) мы можем считать энергией возмущения и во всех дальнейших разложениях ограничиваться членами, квадратичными по H.

Тогда, обозначив энергию s-го основного уровня иона без внешнего магнитного поля через E_{s0}, а возбужденных уровней через E_s, получим для энергии s-го уровня в присутствии поля H выражение

$$E_s = E_{s0} - H(\mu_z)_s + \frac{H^2e^2}{8mc^2}\Sigma(x_i^2 + y_i^2)_s - H^2 \sum_{s' \neq s} \frac{|(\mu_z)_{ss'}|^2}{E_{s'0} - E_{s0}}. \tag{1.5.17}$$

Индекс s означает среднее значение в s-том состоянии, двойной индекс ss' — матричные элементы при $s \neq s'$.

Сумма состояний после разложения экспоненты

$$Z = \sum_s \exp\left(-\frac{E_{s0}}{kT}\left\{1 + \frac{H(\mu_z)_s}{kT} - \frac{H^2}{kT}\left[\frac{e^2}{8mc^2}\sum_i (x_i^2 + y_i^2)_s - \right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left. - \sum_{s \neq s'} \frac{|(\mu_z)_{ss'}|^2}{E_{s'0} - E_{s0}} - \frac{(\mu_z)_s^2}{2kT}\right]\right\}\right). \tag{1.5.18}$$

Учитывая, что $\sum_s \exp(-E_{s0}/kT)(\mu_z)_s = 0$, для восприимчивости системы N ионов получим

$$\varkappa = -\frac{N}{H}\frac{\partial \Phi}{\partial H} = \frac{N}{\sum_s \exp(-E_{s0}/kT)} \times$$
$$\times \sum_s \exp\left(-\frac{E_{s0}}{kT}\left[\frac{(\mu_z)_s^2}{kT} + 2\sum_{s' \neq s} \frac{|(\mu_z)_{ss'}|^2}{E_{s'0} - E_{s0}} - \frac{e^2}{4mc^2}(x_i^2 + y_i^2)_s\right]\right). \tag{1.5.19}$$

Первое слагаемое в квадратной скобке дает уже полученные выше формулы для парамагнитной восприимчивости, третье слагаемое — атомный диамагнетизм. Наиболее интересно второе слагаемое, приводящее к так называемому парамагнетизму Ван-Флека [3]. Обращая внимание на температурную независимость этого слагаемого и пренебрегая вкладом диамагнитного члена, можем записать

$$\varkappa = \frac{N\mu_{эфф}^2}{3kT} + N\alpha, \tag{1.5.20}$$

где первое слагаемое может обратиться в (1.5.10), (1.5.11) или (1.5.12), а второе слагаемое определяет вклад парамагнетизма Ван-Флека.

Расшифровка квантовых чисел иона, скрывающихся в формуле (1.5.19) под индексом s, и выполнение суммирования привели к следующим конкретным выражениям для $\varkappa$.

В случае узких мультиплетов $E_{s'0} - E_{s0} = h\nu(J, J') \ll kT$, и $\alpha = 0$, что формально является следствием равенства $h\nu(J, J') = -h\nu(J', J)$.

В случае широких мультиплетов $h\nu(J, J') \gg kT$, и первое слагаемое (1.5.20) совпадает с (1.5.10), а

$$N\alpha = \frac{N\mu_B^2}{6(2J+1)}\left[\frac{F(J+1)}{h\nu(J-1, J)} + \frac{F(J)}{h\nu(J-1, J)}\right], \qquad (1.5.21)$$

где

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

В случае средних мультиплетов $h\nu(J, J') \approx kT$ естественно получается наиболее сложное выражение

$$\varkappa = \frac{N\sum_{J=|L-S|}^{L+S}(\mu_J^2/3kT + \bar{\alpha}_J)(2J+1)\exp\left(-\frac{E_{J0}}{kT}\right)}{\sum_J (2J+1)\exp\left(-\frac{E_{J0}}{kT}\right)}, \qquad (1.5.22)$$

где значок J при α означает, что перед подстановкой в каждое слагаемое суммы в числителе нужно рассчитать α в (1.5.20) при фиксированном J. По этой формуле были рассчитаны значения магнитных моментов ионов Sm^{3+} и Eu^{3+}, приведенные в табл. 1.4.

§ 1.6. ПАРА- И ДИАМАГНЕТИЗМ МЕТАЛЛОВ

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению поведения парамагнитных ионов в диэлектрических кристаллах, обратимся к парамагнитным металлам. Если бы газ электронов проводимости в металле подчинялся законам классической механики для невзаимодействующих магнитных ионов, то его парамагнитные свойства были бы аналогичны свойствам только что рассмотренного ланжевеновского газа. Однако эксперимент показал, что ни один из металлов не обладает магнитной восприимчивостью, следующей закону Кюри. Восприимчивость парамагнитных металлов очень мала по абсолютной величине, примерно на два порядка меньше, чем это следует из формулы (1.5.11), и практически не зависит от температуры.

Для объяснения поведения электронного газа в металле оказалось необходимым учитывать принцип Паули, приводящий к статистике Ферми — Дирака.

Рассмотрим электронный газ с произвольной зависимостью плотности состояний ν от энергии. Очевидно, что при абсолютном нуле полное число занятых состояний будет равно

$$\int_0^{E_F} \nu(E)\,dE = N. \qquad (1.6.1)$$

Электронный газ для нашей цели удобно рассматривать находящимся в двух подсистемах (подзонах) с противоположным направлением спинов (см. рис. 1.8), причем в отсутствие внешнего магнитного поля электроны каждой подзоны заполнят равное число состояний ниже уровня Ферми и магнитный момент системы будет равен нулю ($а$).

После включения внешнего магнитного поля энергия электронов каждой подзоны изменится. Для параллельных ↑-спинов она будет равной $E_F - \mu_B H$, а для антипараллельных ↓-спинов $E_F + \mu_B H$,

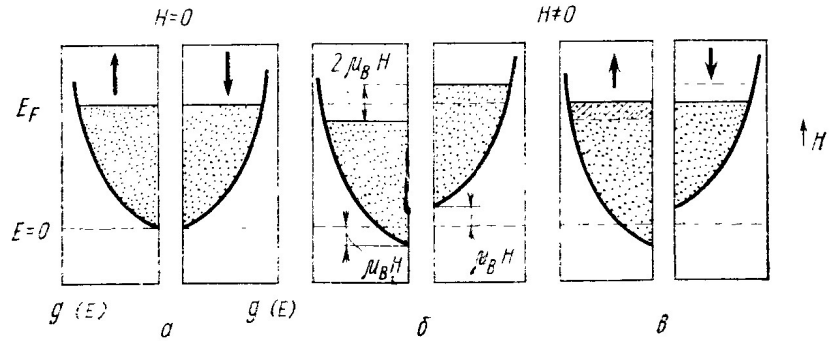


Рис. 1.8

т. е. подзона ↑ сместится вниз на величину $\mu_B H$, а подзона ↓ сместится вверх на ту же величину (рис. 1.8, $б$). Одинаковое их заполнение уже не соответствует минимуму энергии системы. Требование минимума энергии заставит переходить электроны из подзоны ↓ в подзону ↑ вплоть до равенства $E_F^{\downarrow}$ и $E_F^{\uparrow}$ (рис. 1.8, $в$). Следовательно, намагниченность можно получить из соотношения

$$I = \mu_B(N_+ - N_-) = \frac{1}{2}\mu_B\left(\int_0^{E_F+\mu_B H} \nu(E)\,dE - \int_0^{E_F-\mu_B H} \nu(E)\,dE =\right.$$

$$= \frac{1}{2}\mu_B \int_{E_F-\mu_B H}^{E_F+\mu_B H} \nu(E)\,dE \cong \mu_B^2 H \nu(E_F) \qquad (1.6.2)$$

и

$$\varkappa_п = \mu_B^2 \nu(E_F). \qquad (1.6.3)$$

Как известно, для свободного газа электронов

$$\nu(E_F) = \frac{12m}{\hbar^2}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} N^{1/3} = \frac{3N}{2E_F}, \qquad (1.6.4)$$

где N — число электронов в единице объема и, следовательно,

$$\varkappa_п = \frac{12m}{\hbar^2}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}\mu_B^2 N^{1/3} = \frac{3N\mu_B^2}{2E_F}. \qquad (1.6.5)$$