

Я. Г. ДОРФМАН

МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА
И СТРОЕНИЕ
ВЕЩЕСТВА

Я. Г. ДОРФМАН

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Изготовлено на:

<http://www.booksfiz.nm.ru>

<http://www.kniga-fm.narod.ru>

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1955

Дорфман Яков Григорьевич.

Магнитные свойства и строение вещества.

Редакторы: *Ю. В. Новожилов и Л. И. Орлова.*

Техн. редактор *К. М. Волчок.*

Корректоры: *Э. М. Волкова и Р. М. Этингер.*

Сдано в набор 27/VI 1955 г.

Подписано к печати 12/X 1955 г.

Бумага 60×92/16.

Физ. печ. л. 23,5. Усл. печ. л. 23,5. Уч.-изд. л. 24,34. Т-08409. Тираж 6000 экз. Заказ № 482.

Цена 14 р. 15 к.

Государственное издательство технико-теоретической литературы
Москва, В-71, Б. Калужская ул., 15

Министерство культуры СССР. Главное управление полиграфической промышленности.
4-я тип. им. Евг. Соколовой. Ленинград, Измайловский пр., 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
-----------------------	---

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ

Введение	9
--------------------	---

Глава I. Магнитные свойства изолированных микрочастиц

§ 1. Изолированная элементарная частица в постоянном и переменном магнитных полях	12
§ 2. Изолированный атом в постоянном и переменном (вращающемся) магнитных полях	14
§ 3. Изолированная молекула в постоянном и переменном (вращающемся) магнитных полях	24

Глава II. Диамагнетизм и парамагнетизм

§ 1. Совокупность атомов или молекул в постоянном магнитном поле при исчезающе малом взаимодействии частиц друг с другом	27
§ 2. Совокупность атомов или молекул в постоянном магнитном поле при слабом взаимодействии частиц друг с другом	32
§ 3. Ориентационный парамагнетизм вблизи магнитного насыщения	34
§ 4. Магнетомеханические и магнорезонансные явления при пара- и диамагнетизме атомов, ионов и молекул	34
§ 5. Электронный газ в постоянном магнитном поле	40
§ 6. Электронный газ при совместном действии сильного постоянного поля и ему перпендикулярного или параллельного слабого переменного поля	42

Глава III. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм

§ 1. Принципы теории ферромагнетизма и антиферромагнетизма	44
§ 2. Ферромагнитное взаимодействие	47
§ 3. Антиферромагнитное взаимодействие	52
§ 4. Магнитное и магнитоупругое взаимодействие	57

§ 5. Структура самопроизвольной намагниченности при ферромагнетизме	59
§ 6. Структура самопроизвольной намагниченности при антиферромагнетизме	64
§ 7. Кинетика намагничивания в медленно меняющемся магнитном поле	70
§ 8. Магнетомеханические, гиромагнитные и магнорезонансные явления при ферро- и антиферромагнетизме	71

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ, АТОМЫ И АТОМНЫЕ ЯДРА

Глава I. Элементарные частицы и методы их исследования

§ 1. Основные методы исследования магнитных свойств изолированных частиц	80
§ 2. Магнитные моменты легких частиц	83
§ 3. Магнитные моменты нуклонов	85

Глава II. Электронные оболочки атомов

§ 1. Метод экспериментального исследования магнитных свойств электронных оболочек атома	90
§ 2. Магнитные моменты и строение электронных оболочек атомов	92

Глава III. Атомные ядра

§ 1. Методы исследования магнитных свойств ядер	105
§ 2. Магнитные моменты и строение атомных ядер	113
§ 3. Применение ядерного резонанса к изучению строения химических соединений	136

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

СЛАБОМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Глава I. Основные экспериментальные методы исследования слабомагнитных веществ

§ 1. Метод измерения силы, действующей на исследуемое тело в неоднородном магнитном поле (метод Фарадея)	140
§ 2. Метод измерения восприимчивости неподвижно укрепленного образца (метод Зилова)	144
§ 3. Метод двойной цилиндрической ампулы (метод Гуи)	146
§ 4. Метод поднятия жидкостей (метод Квинке)	149
§ 5. Метод температурного градиента (метод Лерсера)	150
§ 6. Метод вращения стандартного тела в неоднородном магнитном поле (метод Ефимова)	152
§ 7. Радиочастотный метод измерения восприимчивости слабомагнитных веществ	153
§ 8. Методы измерения анизотропии магнитных свойств	154

Глава II. Соединения с ионной связью, не содержащие атомов переходных элементов

- § 1. Полярная и неполярная связь 156
- § 2. Соединения с ионной связью 158

Глава III. Соединения с неполярной связью, не содержащие атомов переходных элементов

- § 1. Двухатомные молекулы 166
- § 2. Молекулы органических соединений с насыщенной валентностью и схема эмпирических закономерностей Паскаля . . 173
- § 3. Органические соединения, не содержащие кислорода . . . 176
- § 4. Органические ароматические соединения, не содержащие ни кислорода, ни галоидов 180
- § 5. Органические кислородные соединения, не содержащие ни галоидов, ни азота 181
- § 6. Органические соединения, содержащие кислород и азот, но не содержащие галоидов 182
- § 7. Органические галоидные соединения 183
- § 8. Интерпретация системы Паскаля 184
- § 9. Анизотропия органических молекул 194
- § 10. Молекулы органических соединений с ненасыщенной валентностью 197

Глава IV. Соединения переходных элементов с ионной и с неполярной связью

- § 1. Ионные соединения в жидких растворах 203
- § 2. Ионные кристаллы со слабым взаимодействием 208
- § 3. Соединения с сильным антиферромагнитным взаимодействием („скомпенсированный антиферромагнетизм“) 222
- § 4. Простые соединения переходных элементов с неполярной связью 237
- § 5. Комплексные соединения переходных элементов 240

Глава V. Слабомагнитные металлы и полупроводники

- § 1. Металлы, не содержащие атомов переходных элементов . . . 243
- § 2. Полупроводники, не содержащие атомов переходных элементов . 256
- § 3. Сплавы, не содержащие переходных элементов 260
- § 4. Слабомагнитные переходные металлы 266
- § 5. Сплавы, содержащие атомы переходных элементов 274

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

СИЛЬНОМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Глава I. Некоторые экспериментальные методы исследования сильномагнитных тел

- § 1. Методы измерения зависимости намагниченности насыщения от температуры 283
- § 2. Метод определения ферромагнитной точки Кюри (метод Фалло и Форрера) 287

Глава II. Сильномагнитные вещества с ферро- и антиферро-магнитным взаимодействием

§ 1. Проблемы, подлежащие рассмотрению	289
§ 2. Природа и строение элементарных магнитиков	290
§ 3. Природа молекулярного поля в телах с ферромагнитным взаимодействием	301
§ 4. Температурный ход самопроизвольной намагниченности и магнетокалорический эффект	304
§ 5. Магнитные моменты абсолютного насыщения и строение ферромагнетиков	319
§ 6. Магнитные свойства выше точки Кюри	346
§ 7. Точка Кюри	358
Заключение. Некоторые обобщения и выводы	366
Литература	368

*Араксии Александровне
Симонян —
моей жене и другу
посвящаю*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография ставит себе целью изложение результатов исследования и раскрытие тех путей и возможностей, которые заключены в изучении магнитных явлений для решения проблемы строения вещества.

С чисто химической стороны эта задача рассматривалась в трудах по магнетохимии Бхатнагара и Мазура (1935), Клемма (1936) и Селвуда (1943), — из них два последних переведены на русский язык. Однако эти книги страдают тем серьезным недостатком, что в них нередко обходятся молчанием или неправильно излагаются существенные физические вопросы. Физических же монографий, преследующих ту же цель, что и настоящая книга, не существует, насколько нам известно, ни в советской, ни в иностранной литературе.

Имея в виду, что теория магнетизма является для нашей цели прежде всего орудием исследования экспериментальных данных, мы предпослали книге краткий обзор современной теории магнитных явлений, не загружая его математическими операциями, но оттеняя главным образом физические предпосылки и представления.

В основу рассмотрения свойств отдельных веществ нами положен критический анализ экспериментального материала, который приводится в виде таблиц. Обилие справочных данных послужит читателю опорой для самостоятельных размышлений, обобщений и дальнейших изысканий.

Мы считали необходимым остановиться на важнейших экспериментальных методах исследования, чтобы облегчить критический анализ результатов измерений.

При изложении магнитных свойств вещества мы совершенно отказались от обычно принятого деления тел на диамагнитные, парамагнитные, ферромагнитные и антиферромагнитные, поскольку не существует тел, у которых эти явления наблюдались бы в чистом виде. Фактически в слабомагнитных телах почти всегда сосуществуют диамагнетизм и парамагнетизм, или диамагнетизм и антиферромагнетизм, а в сильномагнитных телах почти всегда сосуществуют, в том или ином виде, явления ферро- и антиферромагнетизма.

Поэтому все рассматриваемые нами объекты разбиты на три основные группы: первая группа — элементарные частицы, атомы

и атомные ядра; вторая группа — слабомагнитные тела; третья — сильномагнитные тела. Внутри каждой группы все вещества рассматриваются в их постепенном усложнении и разделяются по характеру межатомной химической связи.

Область магнитных явлений чрезвычайно широка и непрерывно расширяется, и мы были вынуждены ограничиться лишь вполне определенным кругом вопросов, учитывая как состояние того или иного вопроса и применимость его для нашей задачи, так и отражение его в имеющейся обзорной литературе.

Известно, например, что при исследовании кинетики намагничивания и перемагничивания сильномагнитных веществ обнаруживаются некоторые очень интересные особенности строения твердых тел, многие из которых не удастся, однако, на данном этапе развития физики изучить какими-либо другими методами. Следовательно, изучение кинетики магнитных процессов не дает пока возможности делать вполне однозначные заключения об особенностях строения сильномагнитных веществ. В силу этих соображений мы предпочли воздержаться от рассмотрения кинетики намагничивания и перемагничивания и ее зависимости от строения, как области еще недостаточно исследованной для решения нашей задачи.

В изложении мы старались повсюду подчеркивать нерешенные проблемы и, где это возможно, намечать некоторые пути их решения. Мы позволили себе по целому ряду вопросов поделиться с читателем нашими предположениями в надежде, что даже дискуссионные соображения смогут вызвать интерес к вопросу и подчас принести известную пользу.

В заключение автор приписит свою искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР С. В. Вонсовскому за просмотр рукописи и ряд критических замечаний и ценных советов, а также многим другим товарищам, оказавшим значительную помощь автору своими полезными указаниями при подготовке этой книги.

Автор

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ

ВВЕДЕНИЕ

Магнитными свойствами вещества именуется способность вещества взаимодействовать с внешними магнитными полями, или в более узком смысле — способность вещества создавать либо самостоятельно, либо под действием внешних магнитных полей собственное магнитное поле (в отсутствии макроскопических электрических токов в веществе). Мерой этой способности вещества является его магнитный момент $\mathbf{p}$; мерой магнитного поля служит его напряженность $\mathbf{H}$.

Поскольку простейшим источником магнитного поля является электрический ток, напряженность $\mathbf{H}$ магнитного поля принято определять через силу электрического тока i , текущего в элементе линейного проводника $d\mathbf{l}$ на расстоянии $\mathbf{r}$ от точки O , где измеряется напряженность поля $\mathbf{H}$, причем направление вектора напряженности определяется углом α между $\mathbf{r}$ и $d\mathbf{l}$ (рис. 1). Согласно закону Био-Савара — Лапласа

$$|d\mathbf{H}| = \frac{i d\mathbf{l} \sin \alpha}{cr^2},$$

где $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек, если ток i измерен в электростатических единицах.

В присутствии внешнего поля $\mathbf{H}$ магнитный момент тела $\mathbf{p}$ выражается, как показывает опыт, следующим образом

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_H,$$

где

$$\mathbf{p}_H = p(H),$$

так что

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_i + p(H).$$

Значит при $H = 0$ имеем $p_0 = p_i$. Во многих случаях $p_i = 0$.

Вид функции $p(H)$ зависит от природы тела. В простейшем случае (при очень малых H) $p(H) = \chi_0 H$. Величина χ_0 , именуемая магнитной восприимчивостью тела, может быть положительной или отрицательной в зависимости от природы тела. Величина $p(H)$, отнесенная

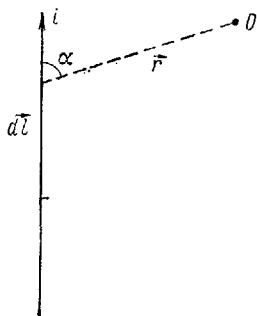


Рис. 1. Магнитное поле электрического тока.

к единице массы тела, называется намагниченностью σ . При малых H

$$\sigma = \chi H,$$

где χ — магнитная восприимчивость вещества, отнесенная к единице массы.

Нередко $p(H)$ относят к 1 молю вещества, тогда σ_m обозначает молярную намагниченность. При малых H

$$\sigma_m = \chi_m H,$$

где χ_m — молярная восприимчивость вещества.

Внутри всякого намагниченного тела создается собственное поле напряженностью H_0 , по величине зависящее от формы тела и от магнитного момента p и направленное противоположно направлению магнитного момента p . Поэтому поле H_0 называется „размагничивающим“ полем.

Таким образом, если тело помещено во внешнее поле H , то фактически внутри него существует некоторое эффективное поле

$$H_{\text{эфф}} = H + H_0,$$

т. е. в этом случае

$$p_0 = p_i + p(H_{\text{эфф}}). \quad (I. 1)$$

Все тела могут быть разбиты на два основных класса по их магнитным свойствам:

1) диамагнитные тела, у которых $p(H)$, или соответственно σ и σ_m , направлены антипараллельно направлению H ;

2) парамагнитные тела, у которых $p(H)$, или соответственно σ и σ_m , направлены параллельно направлению H .

Итак, у диамагнитных тел χ_0 , χ и χ_m отрицательны, а у парамагнитных тел они положительны.

Анализ исследований огромного числа самых разнообразных веществ показывает, однако, что такая классификация тел нецелесообразна. В действительности намагниченность любого тела есть результат взаимного наложения диамагнетизма и парамагнетизма. Малейшее превышение одного над другим относит тело к тому или иному из двух упомянутых выше классов веществ. Нередко отнесение данного тела к тому или иному классу зависит от температуры, напряженности поля, ориентации по отношению к направлению поля (для анизотропных тел) и т. д. и т. п.

Таким образом, эта, исторически сложившаяся, классификация веществ на диамагнитные и парамагнитные является, с точки зрения современной физики, несколько формальной.

Исследование магнитных свойств веществ позволяет разделить все известные тела на два класса: слабомагнитные и сильномагнитные.

Слабромагнитными именуются такие вещества, у которых при обычных температурах (около 300°K) магнитная восприимчивость

$$\chi = \frac{\sigma}{H}:$$

а) не зависит от напряженности поля в широком интервале значений H и

б) $\chi \ll 1$.

Сильномагнитными именуются такие вещества, у которых при обычных температурах (около 300°K) магнитная восприимчивость χ :

а) не является постоянной величиной, а зависит от напряженности поля H , и

б) при некоторых значениях H

$$\chi \gg 1.$$

Явления, которые обнаруживаются при взаимодействии вещества с внешним магнитным полем, делятся, в основном, на четыре класса: парамагнетизм и диамагнетизм, ферромагнетизм и антиферромагнетизм.

ГЛАВА I

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ МИКРОЧАСТИЦ

§ 1. Изолированная элементарная частица в постоянном и переменном магнитных полях

Элементарной частицей именуется в физике такое микроскопическое материальное образование, которое на данном этапе развития науки не удалось разложить на составные части и которому поэтому современная физика не приписывает ни внутренней структуры, ни внутренних степеней свободы.

Такая микрочастица может обладать, наряду с массой, зарядом и другими физическими свойствами, еще постоянным механическим моментом количества движения (спином) $|\mathbf{q}| = s\hbar$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, и постоянным магнитным моментом $\mathbf{p}$.

В присутствии внешнего поля $\mathbf{H}$ частица оказывается ориентированной таким образом, что проекция спина на направление поля $|\mathbf{q}|_H = s_H \hbar$ принимает лишь значения $s_H \hbar$; $(s-1)\hbar$; $(s-2)\hbar$; ... $-(s-1)\hbar$; $-s\hbar$. Например $q_H = +\frac{1}{2}\hbar$; $-\frac{1}{2}\hbar$ при $s = \frac{1}{2}$.

Таким образом, если в отсутствии поля частица находилась в состоянии, характеризуемом энергией E_0 , то под воздействием даже бесконечно слабого поля каждой проекции спина q'_H , q''_H , q'''_H , ... соответствует особое состояние частицы с соответствующими значениями энергии E'_H , E''_H , E'''_H , ..., $\neq E_0$.

Вектор магнитного момента $\mathbf{p}$ связан с вектором момента количества движения $\mathbf{q}$. Поэтому проекция магнитного момента также принимает лишь дискретные значения

$$p_H = \pm q_H \gamma = s_H \gamma \hbar, \quad (\text{I. 2})$$

где γ зависит от природы частицы.

Иными словами,

$$p_H = \pm s \gamma \hbar; \pm (s-1) \gamma \hbar; \pm (s-2) \gamma \hbar, \dots$$

Положительный знак при γ свидетельствует о том, что магнитный момент $\mathbf{p}$ направлен параллельно направлению спина $\mathbf{q}$, а отрицательное γ означает, что направления магнитного момента $\mathbf{p}$ и спина $\mathbf{q}$ взаимно противоположны.

Положительный знак при величине проекции $\mathbf{p}_H$ или при $\mathbf{q}_H$ означает, что эти векторы направлены параллельно $\mathbf{H}$ (рис. 2а), отрицательный знак показывает, что $\mathbf{p}_H$ или $\mathbf{q}_H$ ориентированы навстречу (антипараллельно) $\mathbf{H}$ (рис. 2б и рис. 3).

В поле $\mathbf{H}$ частица прецессирует вокруг оси, параллельной $\mathbf{H}$, с циклической частотой (теорема Лармора)

$$\omega_0 = \gamma H. \quad (1.4)$$

Если частица обладает электрическим зарядом e , то прецессия сопровождается возникновением добавочного „прецессионного“ магнитного момента, направленного навстречу полю $\mathbf{H}$.

Таким образом, рассматривая нашу „простую“ частицу как своеобразное очень малое „тело“, мы приходим к выводу, что в присутствии поля частица приобретает добавочную диамагнитную намагниченность

$$\sigma_{0H} = -e\omega_0 \sum_{i=1}^k \overline{r_i^2}, \quad (1.5)$$

где $\sum_{i=1}^k \overline{r_i^2}$ зависит от характера распределения заряда e

по объему частицы в зависимости от расстояния r_i до ее центра.

Проекция магнитного момента частицы на направление поля равна, следовательно,

$$\mathbf{p}_H = s_H \gamma \hbar + \sigma_{0H}. \quad (1.6)$$

Если „радиус“ частицы достаточно мал, то диамагнитным членом можно пренебречь по сравнению с $s_H \gamma \hbar$.

Магнитный момент частицы в отсутствии магнитного поля должен быть равен

$$|\mathbf{p}| = \gamma \hbar \sqrt{s(s+1)}. \quad (1.7)$$

Новейшие исследования показали, однако, что магнитный момент элементарной частицы несколько больше, чем это следует из формулы (1.7).

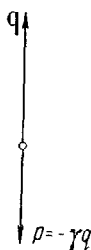
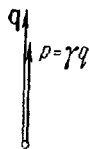


Рис. 2. Вектор магнитного момента $\mathbf{p}$ и вектор механического момента количества движения $\mathbf{q}$.

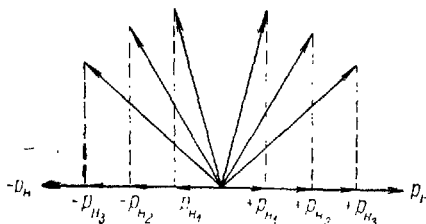


Рис. 3. Проекция магнитного момента $\mathbf{p}_H$ на направление магнитного поля $\mathbf{H}$.

Причиной небольшого увеличения магнитного момента служит то обстоятельство, что даже при отсутствии внешнего поля частица взаимодействует с так называемыми „нулевыми“ флуктуациями электромагнитного поля, т. е. с „вакуумом“.

Таким образом, магнитный момент частицы в отсутствии внешнего магнитного поля равен

$$|p| = \sqrt{s(s+1)} \gamma \hbar (1 + \delta). \quad (I. 8)$$

Численное значение δ точно известно пока только для электрона.

Допустим теперь, что данная элементарная частица подвержена одновременному воздействию медленно меняющегося или постоянного поля H_0 и переменного периодического поля $H_1 = H_0 \sin 2\pi \nu t$. Реакция частицы на переменное поле H_1 зависит в сильной степени от соотношения между частотой колебания поля ν и частотой ν_0 прецессии частицы ($\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$).

Если $\nu \ll \nu_0$, т. е. если поле меняется медленно, то частица постепенно „приспосабливается“ к слабо изменяющемуся внешнему полю. Процесс происходит без поглощения энергии извне и без испускания ее во вне („адиабатический“ процесс). Если, напротив, $\nu \gg \nu_0$, то частица не успевает „приспособиться“ к резко изменившемуся полю, и возникают внезапные переходы, т. е. „квантовые пере-скоки“, сопровождающиеся испусканием или поглощением энергии. Вероятность перехода приближается к единице при резонансной частоте

$$\nu_{\text{рез}} = \nu_0 = \frac{\gamma H}{2\pi}, \quad (I. 9)$$

когда наблюдается резонансное изменение ориентации магнитного момента, следовательно, тогда проекция магнитного момента изменится скачком на

$$\Delta p_H = \gamma \hbar (1 + \delta). \quad (I. 10)$$

§ 2. Изолированный атом в постоянном и переменном (вращающемся) магнитных полях

Представим себе в общем виде атом как систему, состоящую из электронов, обращающихся вокруг положительно заряженного, тяжелого (по сравнению с электронами) ядра.

Электроны, являясь элементарными частицами в том смысле, как это разъяснено было выше, обладают одинаковыми и постоянными собственными спинами и соответствующими собственными магнитными моментами.

Момент количества движения (спин) электрона равен

$$|q_{ss}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (I. 11)$$

где $s = \frac{1}{2}$.

Магнитный момент электрона

$$|p_{zs}| = \gamma_s \hbar \sqrt{s(s+1)} \cdot (1 + \delta),$$

где $\gamma_s = \frac{e}{m_0 c}$ (e — заряд, m_0 — масса покоя электрона, c — скорость света в вакууме).

Магнитный момент, равный $\frac{1}{2} \gamma_s \hbar = M_B$, принято называть электронным магнетоном Бора:

$$M_B = 0,9273 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/гс.}$$

Таким образом, магнитный спиновый момент электрона, выраженный в магнетонах Бора,

$$|p_{\text{эф. зс}}| = \frac{p_{zs}}{M_B} = \sqrt{3} (1 + \delta). \quad (I.12)$$

Помимо собственного момента количества движения (спина), каждый электрон, обращаясь вокруг ядра, обладает орбитальным моментом количества движения и соответствующим магнитным моментом.

Каждая „орбита“ электрона характеризуется в отсутствии поля двумя квантовыми числами: главным n , могущим принимать значения 1, 2, 3..., определяющим в основном энергию движения электрона, и азимутальным квантовым числом l , определяющим орбитальный момент количества движения электрона.

Орбитальный момент количества движения электрона

$$|q_{zl}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (I.13)$$

где l может принимать значения 0, 1, 2, 3, ...

Орбитальный магнитный момент электрона

$$|p_{zl}| = \gamma_l \hbar \sqrt{l(l+1)},$$

где $\gamma_l = \frac{1}{2} \gamma_s = \frac{e}{2m_0 c}$.

Орбитальный магнитный момент электрона, выраженный в магнетонах Бора,

$$|p_{\text{эф. зл}}| = \frac{p_{zl}}{M_B} = \sqrt{l(l+1)}. \quad (I.14)$$

В общем случае электрон в состоянии n, l характеризуется двумя векторами q_{zs} и q_{zl} и соответственно двумя векторами p_{zs} и p_{zl} . Векторы q_{zs} и q_{zl} , складываясь между собою, образуют результирующий вектор q_{zj} . Таким образом:

$$q_{zl} + q_{zs} = q_{zj}, \quad (I.15)$$

$$|q_{zj}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (I.16)$$

где j может принимать следующие значения:

$$j = l + s; (l + s) - 1; \dots, |l - s|.$$

Результирующий магнитный момент:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{aj} &= \mathbf{p}_{al} + \mathbf{p}_{as}, \\ |\mathbf{p}_{aj}| &= \gamma_j \hbar \sqrt{j(j+1)}, \end{aligned}$$

где

$$\gamma_j = \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right) \gamma_s, \quad (I.17)$$

откуда

$$|\mathbf{p}_{as}| = \frac{2\gamma_j}{\gamma_s} \sqrt{j(j+1)}. \quad (I.18)$$

Поскольку $s = \frac{1}{2}$, то $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$. Таким образом, вектор $\mathbf{q}_{as}$ ориентируется в поле собственной орбиты либо параллельно, либо антипараллельно вектору $\mathbf{q}_s$.

Если в атоме имеются k электронов, то все $\mathbf{q}_{as}$ векторы складываются друг с другом, образуя $\mathbf{q}_{as} = \sum_{i=1}^k \mathbf{q}_{asi}$. Точно так же складываются и векторы $\mathbf{q}_{al}$ и образуют $\mathbf{q}_{aL} = \sum_{i=1}^k \mathbf{q}_{ali}$.

Полный момент количества движения всех электронов атома (т. е. всех электронных оболочек атома) — суммарный электронный момент

$$\mathbf{q}_{aj} = \mathbf{q}_{aL} + \mathbf{q}_{as}.$$

При этом

$$\left. \begin{aligned} |\mathbf{q}_{as}| &= \hbar \sqrt{S(S+1)}, \\ |\mathbf{q}_{aL}| &= \hbar \sqrt{L(L+1)}, \\ |\mathbf{q}_{aj}| &= \hbar \sqrt{J(J+1)}; \end{aligned} \right\} \quad (I.19)$$

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, L - S. \quad (I.20)$$

Если $L > S$, то число значений J равно $2S + 1$; если $L < S$, то число значений J равно $2L + 1$.

Состояния атома, соответствующие различным значениям J при данных L и S , обладают различными энергиями вследствие взаимодействия магнитных моментов электронов с ими же создаваемыми внутриатомными полями. В самом деле, различные значения J при данных L и S соответствуют различной взаимной ориентации $\mathbf{q}_L$ и $\mathbf{q}_S$, т. е. различной взаимной магнитной энергии. Величина этой магнитной энергии ΔW_{ls} может быть оценена следующим образом.

Каждый электрон движется в электрическом поле ядра. Практически безразлично, движется ли электрон относительно ядра или, наоборот, ядро движется относительно электрона (ввиду различия в знаке зарядов ядра и электрона движение ядра надо считать противоположным направлению движения электрона). Приближенный расчет оказывается сравнительно простым; если таким образом вычислять энергию воздействия движущегося ядра на спиновый момент покоящегося электрона p_{sH} , то

$$\Delta W_{Is} \cong |p_{sH}| H_{IZ} \overline{\cos(q_l, q_s)}$$

(где черта означает, что берется среднее по времени значение косинуса).

Как мы видели, $|p_{sH}| \cong 1 M_B$, а поле H_{IZ} легко вычисляется, если полагать, что ядро с зарядом $+Ze$ движется по круговой орбите радиуса r с моментом количества движения $|q_l| = l\hbar$:

$$H_{IZ} = \frac{Zehl}{2\pi mcr^3}.$$

Итак, поскольку

$$p_{sH} = \frac{ehs}{2\pi m_0c},$$

то

$$\Delta W_{Is} \cong \frac{\pi}{2} \left(\frac{eh}{2\pi m_0c} \right)^2 l s \frac{Z}{r^3} \overline{\cos(q_l, q_s)}.$$

Согласно квантовой механике

$$\frac{1}{r^3} = \frac{64\pi^6 m_0^3 e^6 Z^3}{h^6 n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}.$$

С другой стороны, из квантовой механики следует, что

$$\overline{\cos(q_l, q_s)} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2ls}.$$

Принимая

$$\frac{2\pi e^2}{hc} = a^2 \quad \text{и} \quad \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c} = R,$$

имеем

$$\Delta W_{Is} = \frac{Rhca^2 Z^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}.$$

Поскольку J и, следовательно, $\overline{\cos(q_l, q_s)}$ может принимать $(2S+1)$ или $(2L+1)$ значений, то отдельные состояния атома, соответствующие различным J , энергетически отличаются друг от друга на ΔW_{Is} .

Это обстоятельство приводит, как известно, к появлению в спектрах большинства элементов так называемой мультиплетной структуры,

т. е. узких групп линий (например, „дублет“ из двух линий D_1 и D_2 в дуговом спектре натрия).

Наблюдаемые численные значения энергетических разностей ΔW_{ls} в мультиплетах различных атомов показывают, что спиновый магнитный момент электрона должен быть действительно порядка 10^{-20} эрг/гс.

Результирующий магнитный момент атома

$$p_a = p_{sL} + p_{sS}, \quad \text{где } p_{sL} = \sum_1^k p_{sL_i} \text{ и } p_{sS} = \sum_1^k p_{sS_i}.$$

Так как энергия внутриядерных взаимодействий порядка 10^{-6} — 10^{-7} эрг, между тем как энергия взаимодействия p_a , p_{sL} и p_{sS} с внешним полем не более 10^{-14} эрг (при $H \leq 10^6$ э)*), а энергия взаимодействия p_{sL} и p_{sS} между собою не более 10^{-18} эрг, то ядро атома остается практически неизменным и может быть в этой задаче рассматриваемо как „простая“ частица, обладающая механическим моментом количества движения

$$|q_{яI}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

и магнитным моментом

$$|p_{я}| = \gamma_{я} \hbar \sqrt{I(I+1)},$$

где $\gamma_{я}$ зависит от строения данного ядра.

Если в выражение

$$\gamma_s = \frac{e}{m_0 c}$$

подставить вместо m_0 массу покоя протона $M_{\text{п}}$ ($m_0 = \frac{1}{1836,5} M_{\text{п}}$), то получим ядерный магнетон Бора μ_B .

Таким образом, магнитный момент ядра, выраженный в ядерных магнетонах Бора,

$$p_{я\text{ф.я}} = \frac{2\gamma_{я} \sqrt{I(I+1)}}{\gamma_s} 1836,5. \quad (1.21)$$

В результате сложения ядерного спина $q_{я}$ и суммарного электронного момента q_{sJ} возникает суммарный момент количества движения атома $q_{aF} = q_{яI} + q_{sJ}$.

Так как q_{sJ} и $q_{яI}$ складываются между собою по тем же квантовым законам, по которым складываются q_{sL} и q_{sS} , то F может принимать лишь следующие значения:

$$F = J+I, J+I-1, J+I-2, \dots, |J-I|.$$

F при $J < I$ может принимать $(2J+1)$ значений; F при $J > I$ может принимать $(2I+1)$ значений.

*) Буквой „э“ мы будем обозначать сокращенно эрстеды.

Если принять во внимание, что валентный электрон создает в том месте, где расположено ядро, поле H_s , то оказывается, что различные взаимные ориентации $\mathbf{q}_J$ и $\mathbf{q}_I$ приводят к различным энергетическим состояниям атома, зависящим от взаимодействия ядерного магнитного момента $\mathbf{p}_s$ с полем валентного электрона H_s . Энергия этого взаимодействия

$$\Delta W_{IJ} = -p_s H_s \cos(\mathbf{q}_I, \mathbf{q}_J).$$

Расчет, весьма аналогичный приведенному выше вычислению ΔW_{Is} , дает для ΔW_{IJ} следующее выражение:

$$\Delta W_{IJ} = \frac{hcRa^2 Z^3 \mu_B g_s}{4n^3 \left(I + \frac{1}{2}\right) I(I+1) M_B} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)],$$

где

$$g_s = \frac{\gamma_s \hbar}{\mu_B}.$$

Сравнивая ΔW_{IJ} с ΔW_{Is} , мы видим, что грубо приближенно

$$\frac{\Delta W_{IJ}}{\Delta W_{Is}} \approx \frac{\mu_B}{M_B}.$$

Таким образом, взаимодействие ядерного магнитного момента с магнитными полями электронов атома приводит к расщеплению на „сверхподуровни“ энергетических подуровней, соответствующих определенному значению J , L или S .

Этим объясняется появление в спектрах так называемой „сверхтонкой“ структуры — расщепления отдельных компонентов спектрального мультиплета на очень близко расположенные друг к другу линии. Наличие сверхтонкой структуры в спектрах позволило впервые Паули [33] оценить величину ядерного момента и показать, что она порядка 10^{-28} э/гс.

Пусть данный атом находится в магнитном поле H . Обозначим через W_{JH} энергию взаимодействия суммарного электронного магнитного момента $\mathbf{p}_{sJ}$ с внешним магнитным полем H . Обозначим W_{JI} энергию взаимодействия магнитного момента ядра $\mathbf{p}_{sI}$ с $\mathbf{p}_{sJ}$. Разыгрывающиеся процессы зависят от соотношения между W_{JH} и W_{JI} .

Поле, при котором

$$|W_{JH}| \ll |W_{JI}|,$$

именуется слабым;

поле, при котором

$$|W_{JH}| \gg |W_{JI}|,$$

именуется сильным.

Расчет показывает, что поля $H \ll 10^2 - 10^3$ э являются слабыми, а поля $H \gg 10^2 - 10^3$ э можно считать сильными.

1) Слабые поля. Суммарный магнитный момент атома

$$\mathbf{p}_F = \mathbf{p}_J \cos(J, F) - \mathbf{p}_I \cos(I, F), \quad (1.22)$$

$$|\mathbf{p}_F| = \gamma_F \hbar \sqrt{F(F+1)}.$$

Отрицательный знак в формуле (1.22) объясняется тем обстоятельством, что магнитный момент электронных оболочек обусловлен движением отрицательно заряженных электронов, а магнитный момент ядра вызван, напротив, движением положительно заряженных частиц.

Магнитная энергия W_{FH} во внешнем поле H равна

$$W_{FH} = W(H) + W(H^2) + \dots \quad (1.23)$$

Рассмотрим член, зависящий линейно от H :

$$\begin{aligned} W(H) &= HF_H \gamma_F \hbar - HI_H \gamma_I \hbar = \\ &= \frac{HM_B}{\gamma_s} (F_H \gamma_F - I_H \gamma_I), \end{aligned} \quad (1.24)$$

где

$$F_H = F, F-1, \dots, -F+1, -F,$$

$$I_H = I, I-1, \dots, -I+1, -I,$$

$$\gamma_F = \gamma_J \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (1.25)$$

Поскольку второй член в скобке выражения (1.24) примерно в 10^3 раз меньше первого, им можно пренебречь.

Таким образом,

$$W(H) = HM_B F_H \gamma_F. \quad (1.26)$$

Каждое состояние атома расщепляется во внешнем поле на $(2F+1) = (2J+1)(2I+1)$ состояний. Атом как целое прецессирует вокруг направления $\mathbf{H}$ (рис. 4) с круговой частотой

$$\omega_F = \frac{\gamma_F H}{\hbar}. \quad (1.27)$$

2) Сильные поля. Поскольку энергия взаимодействия $\mathbf{p}_{JI}$ с $\mathbf{p}_{sJ}$ в этом случае значительно меньше энергии взаимодействия $\mathbf{p}_{sJ}$ с сильным внешним полем H , то связь между векторами $\mathbf{q}_{JI}$ и $\mathbf{q}_{sJ}$ разрывается, и векторы эти ориентируются и прецессируют в поле H независимо друг от друга (рис. 5) с круговыми частотами

$$\omega_J = \frac{\gamma_J H}{\hbar} \quad (1.28)$$

$$\omega_I = \frac{\gamma_I H}{\hbar}. \quad (1.29)$$

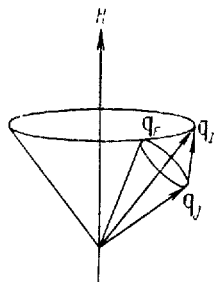


Рис. 4. Прецессия атома в слабом магнитном поле.

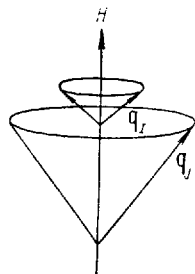


Рис. 5. Прецессия атома в сильном магнитном поле.

Магнитная энергия атома во внешнем поле

$$W_{J,I,H} = W(H) + W(H^2) + \dots \quad (1.30)$$

Рассматриваем пока лишь член $W_{JI}(H)$, линейно зависящий от H :

$$W(H) = HM_B J_H \gamma_{\alpha J} - H \mu_B I_H \gamma_{\alpha} + A_I H J_H I_H.$$

Третий член представляет собою изменение взаимной энергии электронной оболочки и ядра в поле H . Ввиду малости второго члена им можно пренебречь, и, следовательно,

$$W_{J,I}(H) = HM_B J_H \gamma_{\alpha J} + A_I H J_H I_H. \quad (1.31)$$

Приведенные рассуждения позволяют выяснить, в какой мере справедливо допущение, что ядро атома может рассматриваться как „простая частица“.

В самом деле, если мы себе представим ядро как сложную систему взаимодействующих между собою нуклонов и поместим ее в магнитное поле H , то, очевидно, пока энергия W_{IH} взаимодействия ядерного момента I с полем H мала по сравнению с магнитной энергией взаимодействия нуклонов в ядре между собою $W_{\text{нукл}}$, поле H может рассматриваться как слабое поле, в котором ядро прецессирует как целое:

$$W_{\text{нукл}} \simeq \left| \frac{p_{\alpha} \times p_{\alpha}}{r_{\alpha}^3} \right|,$$

где r_{α} — порядка размеров ядра: $r_{\alpha} \simeq 10^{-13}$ см, а $p_{\alpha} = 10^{-21}$ э/гс, значит $W_{\text{нукл}} \simeq 10^{-12}$ эрг.

Между тем энергия W_{IH} в максимальных практически достижимых в настоящее время полях $H \simeq 10^5 - 10^6$ э:

$$W_{IH} \simeq |p_{\alpha} \times H| \simeq 10^{-18} - 10^{-19} \text{ эрг.}$$

Таким образом, $W_{\text{нукл}} \gg W_{IH}$ даже при самых больших практически достижимых полях. Иными словами, даже магнитное поле порядка 10^6 э является слабым в отношении ядра.

Однако это же поле H является сильным в отношении электронных оболочек. Энергия взаимодействия магнитного момента электронных оболочек с внешним полем H

$$W_{JH} \simeq |p_{\alpha} \times H| \simeq 10^{-20} \times H \simeq 10^{-14} \text{ эрг,}$$

а энергия магнитного взаимодействия электронных моментов друг с другом

$$W_{\alpha} \simeq \left| \frac{p_{\alpha} \times p_{\alpha}}{r_{\text{обол}}^3} \right| \simeq 10^{-16} \text{ эрг,}$$

где $r_{\text{обол}}$ — порядка размеров электронных оболочек 10^{-8} см.

Иными словами,

$$W_0 \ll W_{JH}.$$

Обратимся теперь к рассмотрению членов магнитной энергии, зависящих от квадрата напряженности магнитного поля H . Расчет показывает, что

$$W(H^2) = H^2 M_B^2 \sum_{J'} \frac{|M_{J, J_H; J', J_H}|^2}{E_J - E_{J'}} - \frac{H^2 e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^k \overline{(x_i^2 + y_i^2)}. \quad (I.32)$$

Первое слагаемое этого выражения соответствует процессу своеобразной магнитной деформационной поляризации атома, вызванной полем H , и оказывается тем большим, чем меньше разность энергии $E_J - E_{J'}$ между нормальным и соседним возбужденным состояниями электронной оболочки. Выражение $|M_{J, J_H; J', J_H}|^2$ определяется так называемыми недиагональными матричными элементами энергии возмущения $M_{J, J_H; J-1, J_H}$ и $M_{J, J_H; J+1, J_H}$, связывающими состояния с одинаковым значением J_H и значением J , отличающимся на ± 1 . Суммирование производится по всем уровням энергии, для которых J' отличается от J на ± 1 . Поскольку разность энергии между нормальным состоянием и соседним возбужденным состоянием для ядра чрезвычайно велика, то магнитная деформационная поляризация как в слабых, так и в сильных полях ограничивается электронной оболочкой. Таким образом, первое слагаемое выражения $W(H^2)$ остается практически одинаковым для слабых и сильных полей.

Второе слагаемое отражает эффект прецессии атома в магнитном поле H . Ввиду малости линейных размеров ядра $\sum_{i=1}^k \overline{(x_i^2 + y_i^2)}$ крайне мало для нуклонов в ядре, и практически заслуживает внимания лишь эффект, вызванный прецессией электронных оболочек. Отрицательный знак второго члена объясняется тем обстоятельством, что магнитный момент, вызванный прецессией, направлен антипараллельно полю H .

На основании всех этих соображений результирующая проекция магнитного момента на направление поля H оказывается равной

$$\frac{dW(H^2)}{dH} = p_{aH} = + M_B^2 \sum_{J'} \frac{|M_{J, J_H; J', J_H}|^2}{E_J - E_{J'}} - \frac{e}{6m_0c^2} \sum_{i=1}^k \overline{(x_i^2 + y_i^2)}. \quad (I.33)$$

Таким образом, у изолированного атома, помещенного в магнитное поле H , появляется поляризационный парамагнетизм и прецессионный диамагнетизм:

$$p_{aH} = \chi_{ap} H - \chi_{ad} H, \quad (I.34)$$

где χ_{ap} — парамагнитная восприимчивость одного атома, χ_{ad} — диамагнитная восприимчивость одного атома.

В том случае, если электронная оболочка атома обладает шаровой симметрией, что должно иметь место при $L = 0$, то поляризационный парамагнетизм атома χ_{ap} оказывается исчезающе малым.

Рассмотрим теперь действие на атом переменного вращающегося магнитного поля H_v в присутствии постоянного магнитного поля H_c при условии, когда $|H_v| \ll |H_c|$ и $H_v \perp H_c$, где поле H_c — „слабое“ (в вышеуказанном смысле).

Первоначально момент атома ориентирован так, что проекция момента равна p'_{FH} . Пусть существует другая ориентация, при которой проекция равна p''_{FH} , причем энергия атома в постоянном поле H_c равна соответственно

$$p'_{FH} H_c = W_1 = F'_H \gamma_F H_c \hbar,$$

$$p''_{FH} H_c = W_2 = F''_H \gamma_F H_c \hbar,$$

тогда

$$\Delta W = W_1 - W_2 = H_c \gamma_F (F'_H - F''_H) \hbar = \hbar \gamma_0 (F'_H - F''_H).$$

При частоте вращения переменного поля $\nu = \nu_0$, когда $\Delta W = \hbar \nu_0$, происходят резонансные переходы из состояния F'_H в состояние F''_H и обратно, если

$$F'_H - F''_H = \Delta F_H = \pm 1. \quad (I. 35)$$

Это явление именуется „магнеторезонансным“ эффектом. Таким образом возникают процессы как поглощения кванта $\hbar \nu_0$, так и испускания его.

Если поле достаточно „сильное“, чтобы взаимодействие между моментом ядра и электронными оболочками оказалось нарушенным, то ядро и электронные оболочки прецессируют порознь во внешнем поле. Однако необходимо отметить, что на ядро действует при этом, помимо постоянного поля H_c , еще и внутриатомное поле H_a , создаваемое электронными оболочками атома.

Таким образом, оказывается, что: 1) на электронные оболочки атома действует поле H_c , 2) на ядро атома действует поле $H'_c = H_c + H_a$.

Следовательно, различным ориентациям электронного момента p_J с проекциями p'_{JH} , p''_{JH} и т. д. соответствуют квантовые переходы, осуществляемые при резонансной частоте

$$\nu_{0a} = \frac{H_c \gamma_J}{2\pi} \quad (\text{при } \Delta J_H = \pm 1). \quad (I. 36)$$

Аналогичным образом различным ориентациям ядерного момента p_J с проекциями p'_{JH} , p''_{JH} и т. д. соответствуют квантовые переходы, возникающие при резонансной частоте

$$\nu_{0я} = \frac{H'_c \gamma_H}{2\pi} \quad (\text{при } \Delta J_H = \pm 1),$$

§ 3. Изолированная молекула в постоянном и переменном (вращающемся) магнитных полях

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу.

Характерной особенностью двухатомной молекулы является симметрия ее относительно главной оси, проходящей через ядра обоих атомов.

В двухатомной молекуле необходимо различать прежде всего следующие векторы момента количества движения (рис. 6):

1) вектор $|\mathbf{q}_A| = \hbar \sqrt{\Lambda(\Lambda+1)}$ — суммарную проекцию атомных орбитальных $\mathbf{q}_{sL}$ векторов на главную ось молекулы;

2) вектор $|\mathbf{q}_N| = \hbar \sqrt{N(N+1)}$, характеризующий момент количества движения вращения молекулы вокруг линии, перпендикулярной к главной оси молекулы.

В зависимости от специфического строения молекулы векторы $\mathbf{q}_A$ и $\mathbf{q}_N$ могут по-разному взаимодействовать друг с другом и со спинами электронов. При этом различают два случая:

Рис. 6. Векторная схема двухатомной молекулы.

а) Если связь между спинами и орбитальным моментом электронов больше, чем связь между спинами и моментом вращательного движения всей молекулы $\mathbf{q}_N$, то $|\mathbf{q}_\Sigma| = \hbar \sqrt{\Sigma(\Sigma+1)}$ (суммарная проекция атомных спинов $\mathbf{q}_s$ на главную ось молекулы) складывается с вектором $\mathbf{q}_A$, образуя вектор $\mathbf{q}_\Omega$. Вектор $|\mathbf{q}_\Omega| = \hbar \sqrt{\Omega(\Omega+1)}$, складываясь с $\mathbf{q}_N$, образует суммарный вектор момента количества движения молекулы $|\mathbf{q}_J| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ (рис. 7а).

б) Если связь между спинами $\mathbf{q}_s$ и орбитальными моментами $\mathbf{q}_A$ меньше, чем их связь с $\mathbf{q}_N$, то векторы $\mathbf{q}_A$ и $\mathbf{q}_N$ складываются между собою, образуя вектор $|\mathbf{q}_K| = \hbar \sqrt{K(K+1)}$. В свою очередь, $\mathbf{q}_K$ складывается с суммарным спиновым вектором $\mathbf{q}_s$. При этом проекция $\mathbf{q}_s$ на главную ось молекулы $\mathbf{q}_\Sigma$ теряет физический смысл (рис. 7б).

Второй случай особенно часто наблюдается, когда энергия вращательного движения молекулы очень велика.

Если ядра обоих атомов обладают спинами $\mathbf{q}_I$, то эти ядерные спины, векторно складываясь, образуют ядерный спин молекулы $\mathbf{q}_I$, который, в свою очередь, взаимодействует с $\mathbf{q}_N$ и может принимать $(2I+1)$ ориентаций по отношению к $\mathbf{q}_N$. При этом $|\mathbf{q}_I| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$.

Однако взаимодействие ядерного спина с вектором $\mathbf{q}_N$ обычно довольно слабое; оно может быть нарушено, если молекула находится в сильном магнитном поле.

В слабом поле проекция $\mathbf{q}_J$ молекулы на направление $\mathbf{H}$ может принимать $(2J+1)$ значений. В сильном поле каждое состояние расщепляется еще на $(2I+1)$ состояний и, следовательно, возможно $(2J+1) \cdot (2I+1)$ ориентаций по отношению к направлению внешнего поля $\mathbf{H}$. Энергия двухатомной молекулы в магнитном поле, подобно энергии атома во внешнем поле, равна

$$W_{JH} = W(H) + W(H^2).$$

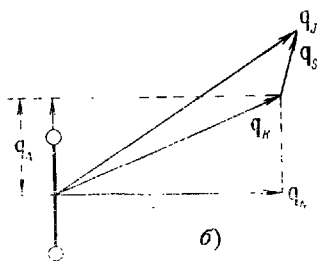
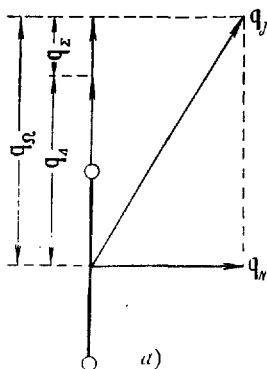


Рис. 7. Сложение векторов в двухатомной молекуле.

a — при сильной связи между спинами и моментом вращательного движения всей молекулы, *б* — при слабой связи между спинами и орбитальными моментами.

Энергия, линейно зависящая от напряженности поля, соответствует ориентации молекулы

$$W(H) = M_B H J_H \gamma_J h. \quad (I. 38)$$

Квадратичный член энергии состоит из поляризационной и прецессионной частей

$$W(H^2) = +H^2 M_B^2 \sum_{J'} \frac{|M_{JJ'H'} J' J_H|^2}{E_J - E_{J'}} - \frac{e^2 H^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^k (x_i^2 + y_i^2), \quad (I. 39)$$

что соответствует поляризационному парамагнетизму и прецессионному диамагнетизму. Чем асимметричнее молекула, т. е. чем сильнее отличаются друг от друга оба атома, тем больше должен быть поляризационный парамагнетизм. Поляризационный магнитный момент в двухатомных молекулах ориентирован всегда перпендикулярно к главной оси молекулы.

Рассмотрим теперь многоатомную молекулу. Под многоатомной молекулой мы понимаем молекулу, содержащую более двух атомов. Из квантовой теории следует, что в многоатомных молекулах, как правило, орбитальный магнитный момент должен быть равен нулю как в случае вращения молекулы, так и в случае полного отсутствия

у нее вращательного движения. Следовательно, собственный магнитный момент многоатомной молекулы может быть, как правило, лишь спиновым электронным моментом. Поляризационный магнитный момент многоатомных молекул должен быть в основном орбитальным.

Магнитная энергия многоатомной молекулы во внешнем поле

$$W_{JH} = W(H) + W(H^2)$$

выражается в точности так же, как и для двухатомной молекулы. Однако именно у многоатомной молекулы можно ожидать проявления в некоторых случаях очень большого парамагнитного поляризационного эффекта. К сожалению, теория не может еще указать, при каких конкретных условиях это должно иметь место. Действие переменных полей на многоатомную молекулу в принципе не отличается от действия их на двухатомную молекулу. Однако совершенно очевидно, что взаимодействие ядерных моментов с электронными и друг с другом приобретает значительную сложность с ростом числа атомов в молекуле.

Г Л А В А II

ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ

§ 1. Совокупность атомов или молекул в постоянном магнитном поле при исчезающе малом взаимодействии частиц друг с другом

При рассмотрении этой задачи необходимо прежде всего разделить все возможные виды атомов на два сорта:

- 1) атомы, у которых магнитный момент электронных оболочек $\mathbf{p}_{эJ} = 0$ и магнитный момент ядер $\mathbf{p}_{яI} = 0$ и
- 2) атомы, у которых $\mathbf{p}_{эJ} \neq 0$ и $\mathbf{p}_{яI} \neq 0$.

1. Если $\mathbf{p}_{эJ} = 0$, то магнитный эффект совокупности данного вида атомов сводится лишь к прецессионному диамагнетизму. Магнитная молярная восприимчивость выражается тогда следующим образом:

$$\chi_m = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^k \overline{r_i^2} = -2,832 \cdot 10^{10} \sum_{i=1}^k \overline{r_i^2}, \quad (I. 40)$$

где k — число электронов в атоме, а r_i — их расстояния до ядра.

Вследствие центральной симметрии электрического поля таких атомов поляризационный парамагнетизм исчезает у них нацело. Неоднократно предпринимались попытки вычислить теоретически $\sum_{i=1}^k \overline{r_i^2}$. Все эти методы расчета являются приближенными. Имеется также приближенный способ, позволяющий определить $\sum_{i=1}^k \overline{r_i^2}$ экспериментальным путем, если учесть, что эта же величина входит и в выражение для электрической поляризуемости атомов, которая может быть измерена [2].

Для совершенно симметричных атомов электрическая поляризуемость:

$$\alpha = -\frac{4}{9a_0k} \left(\sum_{i=1}^k \overline{r_i^2} \right), \quad (I. 41)$$

где a_0 — наименьший радиус боровской орбиты, равный $0,525 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом,

$$\chi_m = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sqrt{\kappa u_0 \alpha}$$

или

$$\chi_m = -3,11 \cdot 10^6 \sqrt{\kappa \alpha}. \quad (1.42)$$

2. Если $p_{\alpha J} \neq 0$ и $p_{\alpha I} \neq 0$, то магнитная восприимчивость складывается из трех частей. Наряду с поляризационным парамагнетизмом и прецессионным диамагнетизмом появляется ориентационный парамагнетизм, вызванный тем обстоятельством, что ориентация моментов электронных оболочек и ядра, связанная с „положительными“ значениями проекций p_{JH} и p_{IH} , оказывается энергетически „выгоднее“, чем ориентация, связанная с „отрицательными“ p_{JH} и p_{IH} . Величина магнитной восприимчивости, связанной с переориентацией моментов атомов в магнитном поле, определяется отношением

$$\frac{M_B H}{kT}, \quad (1.43)$$

где T — абсолютная температура совокупности атомов. При $M_B H \ll kT$, т. е. при слабых внешних магнитных полях H или при высоких температурах T , магнитная восприимчивость совокупности таких атомов

$$\chi_m = \chi_{\text{пара. ор. э}} + \chi_{\text{пара. ор. я}} + \chi_{\text{пара. пол}} + \chi_{\text{диа. прец}} \quad (1.44)$$

имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \chi_m = & \frac{NM_B^2 g_J^2}{3kT} (J+1)J + \frac{N\mu_B^2 g_{\alpha}^2}{3kT} (I+1)I + \\ & + \frac{MN_B^2 \sum |M_{JJH}; J'JH|^2}{E_J - E_{J'}} - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^k \bar{r}_i^2, \end{aligned} \quad (1.45)$$

где

$$g_J = \frac{2\gamma_J}{e} \quad \text{и} \quad g_{\alpha} = \frac{2\gamma_{\alpha}}{e} \cdot \frac{m_0 c}{M_{\alpha} c}$$

Для удобства принято обозначать в первом члене этого выражения $g_J^2 (J+1)J$ через $p_{\alpha \Phi \Phi}^2$, откуда

$$|p_{\alpha \Phi \Phi}| = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (1.46)$$

характеризует эффективное число магнетонов Бора на один атом. Вторым членом в (1.45) можно пренебречь.

Мы предполагали, что все атомы падают в одном и том же состоянии, соответствующем одному определенному значению J . Однако это предположение не всегда соответствует истинному положению вещей.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. Допустим, что атом может находиться в различных состояниях с различными J' , J'' , J'''

и т. д., причем переход атома из одного состояния в другое связан с энергетическими разностями $\Delta E'$, $\Delta E'' = \Delta E$.

Тогда, очевидно, можно различать три случая:

$$а) \Delta E \gg kT; \quad б) \Delta E \ll kT; \quad в) \Delta E \cong kT.$$

Рассмотренный нами случай ближе всего соответствует случаю а), так как при $\Delta E \gg kT$ все атомы находятся в наименьшем состоянии, поскольку средняя тепловая энергия недостаточна, чтобы „перевоскитить“ атом в более высокие состояния.

В этом случае ориентационный парамагнетизм имеет тот же вид, что и в (I.45), зато поляризационный парамагнетизм получает более определенную формулировку, прецессионный диамагнетизм остается неизменным:

$$\chi_{\text{пара. пол}} = \frac{NM_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{\varphi(J+1)}{\Delta E(J+1, J)} - \frac{\varphi(J)}{\Delta E(J-1, J)} \right], \quad (I.47)$$

где

$$\varphi(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2] [J^2 - (S-L)^2],$$

а

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

Пусть теперь $\Delta E \ll kT$. В этом случае $\chi_{\text{пара. пол}} = 0$, и для любых полей:

$$\chi_{\text{пара. ор. в}} = \frac{NM_B^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)], \quad (I.48)$$

т. е.

$$P_{\text{эфф}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}. \quad (I.49)$$

При $\Delta E \sim kT$ из общего числа N атомов N_1 находятся в состоянии J_1 , N_2 — в состоянии J_2 , N_3 — в состоянии J_3 и т. д., так что $N = N_1 + N_2 + N_3 \dots$, причем

$$N_J = N(2J+1) e^{-\frac{W_J}{kT}},$$

где W_J — энергия состояния с соответствующим J в отсутствии поля H . Для каждого состояния атома различна не только $\chi_{\text{пара. ор. в}}$, но и $\chi_{\text{пара. пол}}$ и $\chi_{\text{диа. прец.}}$, поэтому математическое выражение для χ_m приобретает крайне сложный вид. Существенно отметить, что при этом все три члена восприимчивости ($\chi_{\text{пара. ор. в}}$, $\chi_{\text{пара. пол}}$, $\chi_{\text{диа. прец.}}$) по-разному зависят от температуры.

При рассмотрении совокупности исчезающе слабо взаимодействующих друг с другом молекул в постоянном магнитном поле целесообразно разбить все молекулы на два сорта: 1) молекулы, у которых $q_A = 0$ и $q_E = 0$, и 2) молекулы, у которых $q_A \neq 0$ и $q_E \neq 0$.

1. Если $\mathbf{q}_A = 0$ и $\mathbf{q}_Z = 0$, то совокупность молекул этого сорта может обнаруживать лишь прецессионный диамагнетизм и поляризационный парамагнетизм. Этот последний в молекулах (в отличие от атомов) никогда не падает до нуля, так как электрическое поле в молекулах никогда не имеет шаровой симметрии. Молярная восприимчивость

$$\chi_m = \chi_{\text{диа. прец}} + \chi_{\text{пара. пол}} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^k \overline{r_i^2} + \frac{NM_B^2 \sum |M_{JJ_H}; J'J_H|^2}{E_J - E_{J'}}. \quad (1.50)$$

Прецессионный диамагнетизм молекул может быть приближенно вычислен примерно так же, как и в случае атомов, если известна электрическая поляризуемость молекулы α . Для совершенно симметричных молекул поляризуемость α по всем осям молекулы одинакова. Однако в большинстве случаев у молекулы следует различать три главные поляризуемости $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ по трем осям. Вместо формулы (1.42) для молекул имеет место выражение [846]

$$\chi_{\text{диа. прец}} = -\frac{Ne^2}{24mc^2} \sqrt{ka_0} \left[2(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) - \frac{(\beta_2 - \beta_3)^2}{\beta_2 + \beta_3} - \frac{(\beta_3 - \beta_1)^2}{\beta_3 + \beta_1} - \frac{(\beta_1 - \beta_2)^2}{\beta_1 + \beta_2} \right], \quad (1.51)$$

где $\beta_1 = \sqrt{\alpha_1}$, $\beta_2 = \sqrt{\alpha_2}$, $\beta_3 = \sqrt{\alpha_3}$, а k — полное число электронов в молекуле.

При $\alpha_1 \cong \alpha_2 \cong \alpha_3 = \bar{\alpha}$ выражение (1.51) переходит в

$$\chi_{\text{диа. прец}} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sqrt{ka_0 \bar{\alpha}}$$

или

$$\chi_{\text{диа. прец}} = -3,11 \cdot 10^6 \sqrt{k \bar{\alpha}}. \quad (1.51a)$$

Теоретический расчет поляризационного парамагнетизма молекул в настоящее время еще почти неосуществим. Но выражение (1.50) позволяет, по крайней мере, оценить величину $\chi_{\text{пара. пол}}$, если из опытных данных определены χ_m и $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ или α .

2. Если $\mathbf{q}_A \neq 0$ и $\mathbf{q}_Z \neq 0$, то вектор $\mathbf{q}_J$ может иметь различные значения, соответствующие $J, J-1, J-2, \dots, -J$. И тогда целесообразно для молекул рассмотреть отдельно следующие три случая [1].

а) Если состояния, соответствующие различным $\mathbf{q}_J$, отличаются энергетически на величину $\Delta E \gg kT$, то мы имеем такой вид связи, при котором взаимодействие спинowego момента с орбитальным весьма велико.

В этом случае ориентационный парамагнетизм характеризуется лишь наименьшим значением Σ и, следовательно,

$$\chi_{\text{пара. ор}} = \frac{NM_B^2}{3kT} (\Delta + 2\Sigma)^2, \quad (1.52)$$

причем момент ориентирован параллельно оси фигуры. Тогда

$$|p_{\text{эфф}}| = (\Delta + 2\Sigma). \quad (1.52a)$$

Поляризационный парамагнетизм связан при этом с магнитным моментом, перпендикулярным к главной оси.

б) Если энергетические интервалы $\Delta E \ll kT$, то независимо от того, велико или мало взаимодействие орбитального момента со спиновым,

$$\chi_{\text{пара. ор}} = \frac{NM_B^2}{3kT} [4S(S+1) + \Delta^2], \quad (1.53)$$

тогда

$$|p_{\text{эфф}}| = \sqrt{4S(S+1) + \Delta^2}. \quad (1.53a)$$

в) Если интервалы $\Delta E \cong kT$, то ориентационная магнитная восприимчивость является столь же сложной, как и в аналогичном атомном случае:

$$\chi_{\text{пара. ор}} = \frac{4NM_B^2}{3kT} \cdot \frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}, \quad (1.54)$$

где

$$x = \frac{\Delta E}{kT}.$$

Полагая, что

$$\chi_{\text{пара. ор}} = \frac{Np_{\text{эфф}}^2 M_B^2}{3kT},$$

имеем

$$|p_{\text{эфф}}| = 2 \sqrt{\frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}}. \quad (1.54a)$$

Отличительной особенностью совокупности многоатомных молекул является то, что ориентационный парамагнетизм может происходить исключительно от спинового момента. Орбитальный момент в данном случае отсутствует. Энергетические интервалы ΔE при этом обычно малы по сравнению с kT при не очень низких температурах.

Таким образом,

$$\chi_{\text{пара. ор}} = \frac{4NM_B^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{Np_{\text{эфф}}^2 M_B^2}{3kT}, \quad (1.55)$$

где

$$|p_{\text{эфф}}| = \sqrt{4S(S+1)}. \quad (1.55a)$$

$S \neq 0$ для всех молекул с нечетным количеством электронов. Если общее число электронов в многоатомной молекуле четное, то $S = 0$. В этом случае совокупность молекул обнаруживает только прецессионный диамагнетизм и (при наличии асимметрии) поляризационный парамагнетизм.

§ 2. Совокупность атомов или молекул в постоянном магнитном поле при слабом взаимодействии частиц друг с другом

Мы понимаем под „слабым взаимодействием“ между атомами или молекулами такое взаимодействие, когда энергия взаимодействия данной частицы с остальными частицами W_m меньше энергии взаимодействия спиновых и орбитальных моментов внутри отдельного атома или молекулы W_i , т. е. $W_m \ll W_i$.

В этом случае атомы (или молекулы) полностью сохраняют свою индивидуальность, и воздействие всех окружающих частиц на данную частицу можно рассматривать (по крайней мере, в первом приближении) как некоторое межмолекулярное „поле“, в котором находится данная частица. Взаимодействие может быть электрическим и магнитным. Как правило, энергия магнитного взаимодействия много меньше энергии электрического взаимодействия.

Итак, действие всех окружающих частиц на данную частицу мы рассматриваем в первом приближении как некоторое неоднородное электрическое или магнитное поле. Каждый отдельный электрон индивидуального атома или молекулы находится в неоднородном „межмолекулярном“ электрическом поле $\mathcal{E}_m$ или в неоднородном магнитном поле H_m . Но так как $p_e H_m \ll e \mathcal{E}_m$, то основное действие оказывает межмолекулярное электрическое поле $\mathcal{E}_m$, и действием магнитного поля H_m можно в первом приближении пренебречь.

В зависимости от расположения окружающих частиц поле $\mathcal{E}_m$ будет иметь различную симметрию. Потенциальная энергия электрона в поле $\mathcal{E}_m$ выражается в функции от координат (по степеням координат) электрона. В силу симметрии поля при большом числе частиц все члены энергии, зависящие от первой степени координат x_i , y_i , z_i , равны нулю. Поэтому потенциальная энергия частицы в целом

$$\Phi = A \sum_{i=1}^k x_i^2 + B \sum_{i=1}^k y_i^2 + C \sum_{i=1}^k z_i^2,$$

где A , B , C — коэффициенты, зависящие от природы тела.

Можно различать три случая при $\Phi \gg kT$:

1) $A = B = C$. В этом случае атом (или молекула) может ориентироваться по отношению к внешнему магнитному полю H столь же свободно, как и в газе.

2) $A = B$, $B \neq C$; тогда орбитальный момент атома может ориентироваться лишь по направлению оси z . Иными словами, кратность

состояний, появляющаяся в присутствии H , относится только к оси z . Значит только в направлении z существует ориентационный парамагнетизм.

3) $A \neq B \neq C$. В этом случае вырождение орбитальных состояний полностью снимается кристаллическим полем, т. е. орбитальный момент не может ориентироваться по отношению ко внешнему полю H и он перестает играть какую-либо роль в ориентационном парамагнетизме, принимая участие исключительно в поляризационном парамагнетизме.

Итак, орбитальный момент „закрепляется“ и теряет способность ориентироваться во внешнем поле по мере усиления асимметрии межмолекулярного кристаллического поля. Можно полагать, что наибольшая асимметрия должна иметь место в жидкостях вследствие неправильного расположения атомов.

В кристаллах симметрия поля $\mathcal{E}_m$ зависит от взаимного расположения атомов. Снятие вырождения энергетических состояний полем $\mathcal{E}_m$ зависит также и от квантового числа, характеризующего основное состояние атома при $H = 0$.

Внутрикристаллическое поле вызывает расщепление вырожденных уровней, зависящее от симметрии этого поля. Таким образом, можно заранее рассчитать число подуровней, на которые расщепляется данный вырожденный уровень в зависимости от симметрии внутрикристаллического поля. В табл. 1 приведены наиболее важные случаи [4]. В первом столбце слева дано квантовое число J , во втором столбце — степень вырождения в отсутствии поля, равная $(2J+1)$.

Таблица 1

Расщепление уровней на подуровни и степень вырождения каждого подуровня в кристаллическом поле

J	Степень вырождения без поля ($2J+1$)	Поле симметрии			
		кубической	тригональной	тетрагональной	ромбической
0	1	1	1	1	1
$1/2$	2	2	2	2	2
1	3	3	1; 2	1; 2	1; 1; 1
$3/2$	4	4	2; 2	2; 2	2; 2
2	5	2; 3	1; 2; 2	1; 1; 1; 2	1; 1; 1; 1; 1
$5/2$	6	2; 4	2; 2; 2	2; 2; 2	2; 2; 2
3	7	1; 3; 3	1; 1; 1; 2; 2	1; 1; 1; 2; 2	1; 1; 1; 1; 1; 1
$7/2$	8	2; 2; 4	2; 2; 2; 2	2; 2; 2; 2	2; 2; 2; 2

В следующих столбцах указано расщепление данного уровня на подуровни в полях различной симметрии и степень вырождения

каждого из этих подуровней. Например, уровень с $J=2$ имеет без поля пятикратное вырождение (ибо в данном случае $2J+1=5$). В поле кубической симметрии этот уровень расщепляется на два уровня: один со степенью вырождения 2 и другой со степенью вырождения 3. В поле тригональной симметрии тот же уровень с $J=2$ расщепляется на три подуровня, из которых два являются двукратно вырожденными, а один — невырожденным, и т. д.

§ 3. Ориентационный парамагнетизм вблизи магнитного насыщения

В предыдущих параграфах мы рассматривали ориентационный парамагнетизм при $Jg_j M_B H \ll kT$. Обратимся теперь к случаю, когда $Jg_j M_B H$ по порядку величины приближается к kT . Очевидно, это должно иметь место в очень сильных полях и при очень низких температурах. В этом случае теория, разработанная Ланжевеном и усовершенствованная Дебаем и Бриллюэном, дает для намагниченности [1, 5]

$$\tau = N J g_j M_B \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{(2J+1)}{2J} a - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{a}{2J} + \dots, \quad (1.56)$$

где

$$a = \frac{J g_j M_B H}{kT}.$$

При больших значениях J выражение (1.56) переходит в классическую формулу Ланжевена

$$\tau = N p \left(\operatorname{cth} \frac{pH}{kT} - \frac{1}{pH} \right).$$

При $\frac{H}{T} \rightarrow \infty$, т. е. при очень сильных полях или очень низких температурах, формула (1.56) принимает вид

$$\tau_{\infty} = N J g_j M_B. \quad (1.57)$$

Исследование хода намагниченности τ как функции $\frac{H}{T}$ позволяет определить J .

§ 4. Магнетомеханические и магнеторезонансные явления при пара- и диамагнетизме атомов, ионов и молекул

Всякий раз, когда в веществе возникает магнитный момент p , одновременно возникает соответствующий момент количества движения q . Отношение $\frac{p}{q}$ обозначается через γ . Имеется группа явлений, в которых величина γ играет определяющую роль. К этой группе

явлений относятся, во-первых, магнетомеханические и, во-вторых, магнаторезонансные эффекты.

Мы видели, что результирующий магнитный момент может возникнуть при наличии поля H в результате трех различных процессов: 1) парамагнитной ориентации, 2) парамагнитной поляризации и 3) диамагнитной прецессии.

Магнетомеханические эффекты, являющиеся следствием закона сохранения момента количества движения, возникают при парамагнитной ориентации и поляризации. При диамагнитной прецессии они могут возникнуть если, связанные электроны движутся внутри молекулы в нецентральной поле [6].

Практически осуществимо в этих случаях только одно магнетомеханическое явление — эффект Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса.

Схема этого эффекта заключается, как известно, в следующем. Пусть имеется образец, обладающий парамагнитным моментом P , который является результатом сложения моментов отдельных „элементарных“ магнетиков:

$$P = \sum p.$$

С магнитным моментом p элементарного магнетика связан его момент количества движения q соотношением $\frac{p}{q} = \gamma$. Результирующий момент количества движения образца $Q = \sum q$, откуда

$$\frac{P}{Q} = \gamma = g \frac{e}{2m_0c}, \quad \frac{dP}{dt} = \gamma \frac{dQ}{dt}.$$

При изменении намагниченности образца возникает момент вращения

$$M = \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{dP}{dt}.$$

И если намагниченность образца изменяется на некоторую величину ΔP , то соответственно образцу сообщается при этом импульс момента сил

$$\int M dt = \frac{1}{\gamma} \Delta P = \Delta \omega I, \quad (1.58)$$

где I — момент инерции образца, а ω — угловая скорость его вращения. Итак, изменение намагниченности образца влечет за собою изменение кинетической энергии образца на величину $\frac{1}{2} I (\Delta \omega)^2$. Если образец подвешен на нити, крутильная постоянная которой равна C , то кинетическая энергия переходит в упругую потенциальную энергию, вызванную закручиванием нити на угол ϑ . В таком случае (при очень малом ϑ)

$$\frac{1}{2} I (\Delta \omega)^2 = \frac{1}{2} C \vartheta^2$$

и

$$I\Delta\omega = \hbar \sqrt{IC} \frac{\hbar\tau C}{2\pi},$$

где τ — собственный период крутильных колебаний образца.

Таким образом,

$$\gamma = \frac{2\pi\Delta P}{\hbar\tau C}. \quad (1.59)$$

Если энергетические разности $\Delta E'$, $\Delta E'' \cong \Delta E$, соответствующие переходам частиц из одних состояний в другие (с различными J' , J'' , $J''' \dots$ и т. д.), очень велики по сравнению с kT , т. е. если $\Delta E \gg kT$, то атомы находятся, как уже указывалось, в наинизшем состоянии с определенным g_j , причем согласно (1.17),

$$g_j = \frac{2\gamma_j}{\gamma_s} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Если же энергетические разности $\Delta E \ll kT$, то одинаковые атомы находятся одновременно в различных состояниях J и J' , на опыте измеряется лишь среднее значение g_J , т. е. $\bar{g}_J$, причем, в соответствии с (1.48),

$$\bar{g}_J = \frac{4S(S+1) + L(L+1)}{2S(S+1) + L(L+1)}. \quad (1.60)$$

Если орбитальные моменты лишь частично участвуют в намагничивании образца, то, следуя Стонеру, можно ввести коэффициент η эффективного участия орбитального момента, так что

$$\bar{g}_J = \frac{4S(S+1) + \eta L(L+1)}{2S(S+1) + \eta L(L+1)}. \quad (1.61)$$

В анизотропных телах множитель g может принимать различные значения по различным направлениям в зависимости от анизотропии коэффициента η , которая связана со взаимодействием элементарных магнетиков в кристаллической решетке.

К числу магнеторезонансных эффектов относится так называемый парамагнитный резонанс.

Если совокупность атомов, ионов или молекул находится под одновременным воздействием постоянного поля H_0 и ему перпендикулярного слабого переменного поля H_1 , то при частоте

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} = g \frac{e}{4\pi m c \hbar} H_0,$$

где $\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta Q}$, наблюдается резонансное поглощение.

Появление его обусловлено следующим обстоятельством. В присутствии постоянного поля H_0 вещество намагничивается, т. е. из общего числа N частиц N' дадут положительную проекцию момента на направление поля H_0 и N'' частиц дадут проекцию противополож-

ного знака, так что наблюдаемая парамагнитная намагниченность будет пропорциональна разности $N' - N''$. При воздействии электромагнитного поля H , частоты ν_0 будут происходить переходы частиц из состояния „по“ полю в состояние „против“ поля.

Таким образом, наблюдение парамагнитного резонанса позволяет определить коэффициент g . Представляется интересным рассмотреть этот процесс несколько более подробно.

Допустим, что рассмотренная нами выше совокупность частиц подвержена совместному действию постоянного поля H_0 и периодически меняющегося поля $H = H_0 \cos 2\pi\nu t$, тогда намагниченность вещества в поле $H' = H_0 + H$, будет

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma'_0 \cos 2\pi\nu t + \sigma'' \sin 2\pi\nu t. \quad (I. 62)$$

Вводя комплексные обозначения

$$H = H_0 + H_0 e^{2\pi i \nu t},$$

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_0 e^{2\pi i \nu t},$$

имеем

$$\chi = \frac{\sigma_0}{H_0} = \chi' - i\chi'',$$

где

$$\chi' = \frac{\sigma'_0}{H_0}, \text{ а } \chi'' = \frac{\sigma''}{H_0},$$

при этом χ' и χ'' являются функциями от ν и H_0 .

Величина χ' эквивалентна магнитной восприимчивости при частоте ν , т. е. $\chi' = \chi_\nu$, а χ'' есть фактически величина, пропорциональная поглощению энергии высокочастотного поля. Поэтому

$$A = \nu\chi'' \quad (I. 63)$$

именуется коэффициентом поглощения.

Необходимо различать при этом два вида восприимчивости: во-первых, $\chi_\parallel$, т. е. восприимчивость в направлении, параллельном H_0 и $\chi_\perp$ — восприимчивость в направлении, перпендикулярном к H_0 . Точно так же необходимо отличать $\chi'_\parallel$ и $\chi''_\parallel$ от $\chi'_\perp$ и $\chi''_\perp$, учитывая, что H_0 может быть параллельным H , и перпендикулярным H .

Я. И. Френкель [6] вывел следующие соотношения для зависимости $\chi'_\perp$ и $\chi''_\perp$ от частоты ν :

$$\chi'_\perp = \frac{NM_B^2}{kT} \cdot \frac{\nu_0^2 (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4\nu^2\nu^2} \quad (I. 64)$$

и

$$\chi''_\perp = \frac{NM_B^2}{kT} \cdot \frac{2\nu_0\nu^2\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + 4\nu^2\nu^2}. \quad (I. 65)$$

Здесь $\gamma_0 = \frac{gM_B H_0}{h}$ соответствует максимуму поглощения, а $\gamma' = \frac{1}{\tau}$, где τ — время релаксации.

В теории Я. И. Френкеля взаимодействие магнитных атомов не учитывалось. То обстоятельство, что на опыте наблюдалось поглощение в области $\gamma < 10^9$ даже при $H \rightarrow 0$, заставило С. А. Альтшуллера, Е. К. Завойского и Б. М. Козырева [380] уточнить эту теорию. Они обратили внимание на то, что теория Я. И. Френкеля не может быть приведена в соответствие с упомянутым выше „нулевым“ поглощением при любых предположениях относительно γ' . Следовательно, причина расхождения должна лежать в другой области. Указанные авторы предположили, что размытие резонансной кривой вызвано взаимодействием между магнитными атомами. Если ограничиться рассмотрением лишь магнитных взаимодействий, то легко понять, что магнитные поля частиц, имея всевозможные направления, должны с равной вероятностью как ослаблять, так и усиливать внешнее поле H_e , симметрично расширяя резонансную кривую. Положение максимума должно при этом оставаться постоянным, соответствуя частоте γ_0 . Ширина максимума определяется при таких условиях средним значением внутреннего поля H_i и поэтому не должна зависеть от частоты, что действительно и наблюдается. Наличие внутреннего поля $H_i \neq 0$ при $H_0 \rightarrow 0$ естественно объясняет „нулевое“ поглощение. Полагая гауссово распределение внутренних полей, авторы пришли к выражению:

$$\chi''_{\gamma_0} = \frac{V\pi}{2} \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \left(e^{-\left(\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_i}\right)^2} + e^{-\left(\frac{\gamma_0 + \gamma}{\gamma_i}\right)^2} \right), \quad (I. 66)$$

где

$$\gamma_0 = \frac{NM_B^2}{kT}, \quad \text{а} \quad \gamma_i = \frac{gM_B H_i}{h}.$$

Формула С. А. Альтшуллера, Е. К. Завойского и Б. М. Козырева справедлива при $\gamma_0 - \gamma < \gamma_i$. При $\gamma_0 - \gamma \gg \gamma_i$ остается справедливой формула Я. И. Френкеля. Согласно формуле, данной Ван-Флеком, внутреннее поле

$$H_i = N\alpha M_B \sqrt{S(S+1)},$$

где α — порядка единицы.

В то время как формулы (I. 64) и (I. 65) относятся к случаю, когда интенсивность постоянного поля H_0 по своей абсолютной величине значительно превосходит амплитуду переменного поля, в теории И. Г. Шапошникова [7] термодинамически рассмотрен случай слабого постоянного поля. При этом оказывается, что

$$\frac{\chi'}{\gamma_0} = \frac{1 + (1-F)p^2\gamma^2}{[1 - (1-F)p\rho'\gamma^2]^2 + (\rho + \rho')^2\gamma^2} \quad (I. 67)$$

и

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{(F\rho + \rho')\nu + (1-F)^2 \rho^2 \rho' \nu}{[1 - (1-F)\rho\rho'\nu^2] + (\rho + \rho')^2 \nu^2}. \quad (1.68)$$

Если принять, что $\frac{1}{\rho} \ll \nu \ll \frac{1}{\rho'}$, и учесть, что частоты, в которых ведутся обычно исследования, лежат между $\frac{1}{\rho} \approx 10^6$ сек.⁻¹ и $\frac{1}{\rho'} \approx 10^9$ сек.⁻¹, то эти формулы можно упростить:

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = 1 - F \left(1 - \frac{1}{\rho^2 \nu^2}\right) \quad (1.69)$$

и

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{F}{\rho \nu} + (1-F)^2 \rho' \nu. \quad (1.70)$$

Здесь F — свободная энергия системы в магнитном поле, равная

$$F = U - TS = -\frac{b + CH^2}{2T} + AT + B,$$

если χ_0 следует закону Кюри, т. е. если $\chi_0 = \frac{C}{T}$. Далее, $b = c_m T^2$, где c_m — теплоемкость при постоянной намагниченности, и наконец, ρ и ρ' — постоянные затухания (трения), связанные со временем релаксации соотношениями

$$\rho \sim \frac{1}{\tau_1} \text{ и } \rho' \sim \frac{1}{\tau_2}.$$

Эти соотношения были введены Дебаем при рассмотрении действия переменного электрического поля на дипольные молекулы.

Самым сложным вопросом в теории воздействия переменного магнитного поля и связанного с ним „резонанса“ является проблема времени релаксации, т. е. времени установления равновесия. Дело в том, что время релаксации определяется, во-первых, обменом энергией между данным ориентирующимся в поле спином и другими спинами (спиновая релаксация) и, во-вторых, обменом энергией между данным спином и тепловыми колебаниями кристаллической решетки (решеточная релаксация).

В теории парамагнитного резонанса рассматриваются два времени релаксации τ_1 и τ_2 , и для χ'' получается, таким образом, следующее выражение:

$$\chi'' = \frac{8\pi\omega\tau_2\gamma^2 H_0^2 \omega_0}{4\omega^2 + \tau_2(\omega_0^2 - \omega^2 + \tau_2^{-2}) + \frac{1}{2}\gamma^2 H_0^2 \tau_1 \tau_2(\omega_0^2 + \omega^2 + \tau_2^{-2})}, \quad (1.71)$$

где частоты ν , ν_0 заменены для удобства циклическими частотами ω и где $\omega_0 = \gamma H_0$. Значение τ_2 определяется обратной величиной ширины линии $\Delta\nu$ магнитного резонанса.

§ 5. Электронный газ в постоянном магнитном поле

То обстоятельство, что электрон в свободном состоянии обладает собственным магнитным моментом, а его поступательное движение, как поступательное движение заряженной частицы, изменяется в магнитном поле, приводит к появлению в электронном квантованном газе парамагнетизма и диамагнетизма, т. е.

$$\chi_{\Sigma} = \chi_{\text{пара. э}} + \chi_{\text{диа. э}}. \quad (1.72)$$

Для газа совершенно свободных электронов при слабых полях

$$\left. \begin{aligned} \chi_{\text{пара. э}} &= 12 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m}{\hbar^2}, \\ \chi_{\text{диа. э}} &= -4 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m}{\hbar^2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.73)$$

Таким образом, в этом случае

$$\chi_{\Sigma} = 8 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m}{\hbar^2}. \quad (1.74)$$

Свободные электроны металла или полупроводника движутся фактически в периодическом поле решетки и поэтому не могут рассматриваться как совершенно свободные. Воздействие решетки на движение электронов в первом приближении выражается в том, что электрон реагирует на действующие на него силы так, как если бы он обладал массой покоя m^* , отличной от нормальной массы покоя m . Отклонение „эффективной“ массы m^* электрона от нормального значения по-разному влияет на пара- и диамагнетизм электронов. Парамагнитная часть восприимчивости становится равной

$$\chi_{\text{пара. э}} = 12 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m^*}{\hbar^2}, \quad (1.75)$$

диамагнитная часть

$$\chi_{\text{диа. э}} = -4 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m^2}{\hbar^2 m^*}. \quad (1.76)$$

Таким образом, суммарная восприимчивость металла оказывается равной

$$\chi = \chi_{\text{пара. э}} + \chi_{\text{диа. э}} = 4 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m}{\hbar^2} \left(3 \frac{m^*}{m} - \frac{m}{m^*} \right),$$

или

$$\chi = 4 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m}{\hbar^2} \left[\frac{3}{\left(\frac{m}{m^*} \right)} - \left(\frac{m}{m^*} \right) \right]. \quad (1.77)$$

При $m^* = m$ это уравнение, разумеется, переходит в (1.74). Очевидно также, что

$$\chi = 0 \text{ при } \frac{m}{m^*} = \sqrt{3} = 1,73.$$

При $\frac{m}{m^*} < 1,73$

$\chi > 0$, т. е. электронный газ парамагнитен,

при $\frac{m}{m^*} > 1,73$

$\chi < 0$, т. е. электронный газ диамагнитен.

Однако эта трактовка электронов в металле не учитывает того обстоятельства, что энергия электрона в результате дифракции электронных волн в кристалле разбивается на энергетические зоны, называемые зонами Бриллюэна.

Квантовое состояние электрона в кристаллической решетке определяется квантовым числом, которое называется квазиимпульсом или волновым числом и обозначается $\xi = \frac{1}{\lambda}$, где $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Если графически представить зависимость энергии электронов от их волнового числа, то получается кривая, изображенная на рис. 8. В трехмерном кристалле изоэнергетические поверхности являются сложными поверхностями в пространстве волновых чисел ξ и имеют разрывы на границах сложных многогранников.

Заполнение энергетических состояний в каждой зоне Бриллюэна определяется статистикой Ферми. Таким образом, первая зона позволяет „разместить“ различное число электронов в зависимости от симметрии кристалла.

Максимальное число электронов на атом, „умещающихся“ в первой зоне, назовем $n_{I_{\max}}$. Для решетки объемноцентрированного куба, например, $n_{I_{\max}} = 1,480$, для гранецентрированного куба $n_{I_{\max}} = 1,360$. Таким образом, очевидно, что если у атома имеется один валентный электрон на атом, то в металле, кристаллизующемся в кубической решетке, эти электроны не заполнят и первой зоны. Напротив, у атома с двумя электронами в металле первая зона будет заполнена нацело и частично заполнится вторая зона.

Следовательно, рассмотрение магнитных свойств требует, по существу, анализа вопроса о „размещении“ электронов по зонам. Трудность вопроса, однако, заключается в том, что полосы разрешенной энергии, соответствующие различным зонам, частично перекрывают

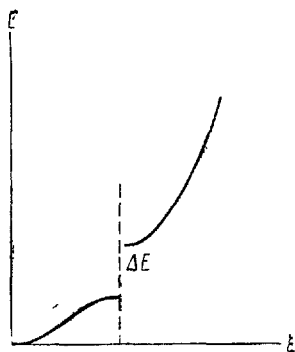


Рис. 8. Зависимость энергии электронов от их волнового числа в кристалле.

друг друга. Плотность электронных состояний вычисляется весьма приближенно. Анализ магнитных свойств с позиций зонной теории позволяет нередко охарактеризовать анизотропию электронного магнетизма. Вопрос этот нельзя, однако, считать полностью разработанным.

§ 6. Электронный газ при совместном действии сильного постоянного поля и ему перпендикулярного или параллельного слабого переменного поля

Если на свободные электроны действуют совместно постоянное поле H_0 и перпендикулярное к нему очень слабое переменное поле H_1 , то в постоянном поле магнитные моменты электронов прецессируют вокруг направления H_0 с частотой

$$\nu_0 = \frac{eH_0}{2\pi mc}.$$

Если частота переменного поля $\nu = \nu_0$, то происходит „перекидывание“ электронных моментов

параллельно $H_0 \rightleftharpoons$ антипараллельно H_0 .

Поскольку при наличии поля H_0 парамагнитная намагнитченность

$$\chi_{\text{пара}} = \chi_{\text{пара. ор. в } H_0},$$

то появляется избыток спинов, ориентированных „по“ полю, над спинами, ориентированными „против“ поля. Поэтому при воздействии H_1 с частотой ν_0 имеет место преобладание перекидывания

параллельно $H_0 \rightarrow$ антипараллельно H_0 ,

что сопровождается поглощением энергии. Это избирательное поглощение свободными электронами энергии поля $h\nu_0$ представляет собою разновидность парамагнитного резонанса. Подробная теория парамагнитного резонанса в металлах разработана Дайсоном [432].

Если переменное поле H_1 колеблется линейно и притом параллельно постоянному полю, то происходит другое явление. В самом деле, свободные электроны описывают, как отмечалось выше, замкнутые квантовые „орбиты“, плоскость которых перпендикулярна к H_0 . Энергия этого орбитального движения равна:

$$E_l = \frac{eHh}{2\pi m^*c} \left(l + \frac{1}{2} \right). \quad (I. 78)$$

Переменное поле, колеблющееся с частотой

$$\nu_0 = \frac{eH}{2\pi m^*c}, \quad (I. 79)$$

способно перебрасывать электрон с одной орбиты на другую с изменением $\Delta l = \pm 1$, так как

$$E_{l+1} - E_l = h \frac{eH}{2\pi m^*c}.$$

Поскольку при заданном направлении поля H_0 все орбиты вращаются в одну и ту же сторону, то в равной мере происходит поглощение $h\nu_0$ с перебросом электрона на более высокую орбиту (с большим l), и испускание $h\nu_0$ с перебросом в обратном направлении, если низшие орбиты не „заняты“.

Этот эффект, предсказанный Я. Г. Дорфманом [399], называется диамагнитным резонансом. Он может иметь место, очевидно, лишь в том случае, если средний промежуток времени между двумя столкновениями электрона τ больше одного периода колебания поля $\frac{1}{\nu}$.

Время между двумя столкновениями электрона в металле или полупроводнике

$$\tau = \frac{\bar{l}}{v},$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега электронов, а $\bar{v}$ — средняя скорость поступательного их движения. Следовательно, диамагнитный резонанс возможен лишь тогда, когда

$$\frac{1}{\nu_0} < \frac{\bar{l}}{v}.$$

Подробная теория диамагнитного резонанса (под названием циклотронного резонанса) разработана Дрессельгаузом, Кипом и Киттелем [433]. Парамагнитный и диамагнитный резонанс происходят как на свободных электронах, так и на свободных „дырках“.

ГЛАВА III

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

§ 1. Принципы теории ферромагнетизма и антиферромагнетизма

Под сильным взаимодействием атомов друг с другом мы понимаем такое взаимодействие, при котором энергия взаимодействия электрона данного атома с электронами соседних атомов W_m больше, чем энергия взаимодействия электронов внутри данного атома W_a , или равна ей, т. е. когда $W_m \geq W_a$. Первоначально пытались представить это взаимодействие электронов данного атома с окружающими электронами как некоторое квазимагнитное „молекулярное“ поле, действующее на электрон данного атома.

Эта гипотеза послужила фундаментом для теории П. Вейсса, которая в общих чертах позволила описать основные факты ферромагнетизма. Следует отметить, что теория Вейсса оставляла открытым вопрос об истинной природе молекулярного поля, но предполагала возможность существования и положительного и отрицательного „молекулярного“ поля, и, таким образом, заранее предусматривала возможность как ферромагнетизма, так и антиферромагнетизма. Но в ту пору антиферромагнитные явления еще не были даже обнаружены. Лишь много позднее, когда был накоплен некоторый экспериментальный материал по антиферромагнетизму, особенно в связи с практическим использованием ферритов, Неэлем была разработана теория Вейсса и в этом направлении. Таким образом, схема Вейсса—Неэля есть одно целое—это первый доквантовый этап развития теории ферро- и антиферромагнетизма.

Следующим этапом является внесение некоторых элементов квантовой теории (пространственное квантование) в схему Вейсса—Неэля, что наиболее полно было сделано Д. А. Рожанским для ферромагнетизма и самим Неэлем—для антиферромагнетизма. Дальнейший этап развития теории представляет собою общий расчет молекулярного поля с помощью квантовой механики. Эту задачу впервые решили Я. И. Френкель и, независимо от него, Гейзенберг.

В схеме Френкеля—Гейзенберга была выяснена электрическая природа межэлектронного, так называемого „обменного“ взаимодей-

ствия, ответственного за явления ферромагнетизма и антиферромагнетизма, однако взаимодействие это рассматривалось как некоторое эффективное магнитное „поле“. Вычисление энергетического спектра заменялось в этой схеме вычислением среднего значения энергии.

Теория Френкеля—Гейзенберга фактически относилась лишь к диэлектрикам, так как она ни в какой мере не учитывала наличия электронов проводимости.

Было предпринято немало попыток учесть влияние электропроводности при сильном взаимодействии, но в строгом виде эта задача была разрешена впервые С. В. Вонсовским и его школой.

Рассмотрим принципы этой теории. Сильное воздействие электронов окружающих атомов на электрон данного атома фактически не может быть представлено как некоторое „поле“, на что с особенной ясностью указал С. В. Вонсовский, так как соответствующие, особенно сильно взаимодействующие с окружающими атомами электроны образуют сложный коллектив в пределах всего кристалла в целом, и, следовательно, индивидуальность атомов, по крайней мере в отношении этих электрических оболочек, теряется. Индивидуальность атомов сохраняется лишь в отношении тех, главным образом, наиболее близких к ядру электронных оболочек, которые слабо взаимодействуют с соседними атомами.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

У атомов, все электронные оболочки которых, кроме внешней, укомплектованы, внешние электроны всех атомов кристалла образуют многоэлектронный коллектив. Если у этого коллектива имеется способность проводить электрический ток через весь кристалл, то в простейшем случае, как мы видели, этот коллектив рассматривается как своеобразный электронный газ, энергия которого благодаря периодичности расположения атомов в решетке разбивается на энергетические зоны. В грубом приближении взаимодействие электронов с решеткой отображается, как мы видели, „эффективной массой“ электрона.

Однако, если взаимодействие электронов с решеткой достаточно велико, то такое приближение оказывается уже недостаточным и требуется более строгое решение многоэлектронной задачи. Подходом к этому решению является разработанная впервые С. П. Шубиным и С. В. Вонсовским [881] так называемая „полярная“ модель проводников, в которой учитывается временное приобретение избыточного электрона атомом или соответственно временная потеря электрона (избыточные электроны и избыточные дырки).

Вопрос становится гораздо более сложным, если сильное взаимодействие не ограничивается одними лишь внешними электронами, а затрагивает и некоторые внутренние оболочки, что фактически наблюдается у переходных элементов, имеющих недостроенные внутренние оболочки.

Квантовомеханический расчет показывает, что электрическая энергия взаимодействия электронов зависит не только от расположения электронов, но и от взаимной ориентации их спинов. Таким образом, взаимодействие электронов влияет на взаимную ориентацию спиновых моментов и, следовательно, на результирующий магнитный момент. В рассматриваемом случае имеются, очевидно, минимум две группы электронов: одна группа образуется внешними электронами, участвующими в электропроводности (металл или полупроводник), вторая — электронами внутренних недостроенных оболочек.

Энергетический спектр системы сильно взаимодействующих электронов в кристаллической решетке может быть наиболее точно вычислен для случая низких температур, когда имеется весьма однородная ориентация („насыщение“) электронных спинов. В этой модели, разработанной С. В. Вонсовским и его школой, сложное коллективное движение многоэлектронной системы отображается в виде движения квазичастиц, называемых „ферромагнонами“ (или „спиновыми волнами“) и „антиферромагнонами“ и представляющих собой элементарные энергетические возбуждения электронного „коллектива“. Таким образом, отдельные электроны как бы „растворяются“ в этом коллективе, а, так сказать, вместо них появляются „квазичастицы“, обладающие энергией и квазимпульсом и образующие своеобразный „газ“. В первом приближении этот ферромагнетонный или антиферромагнетонный „газ“ рассматривается как идеальный; при более строгом расчете приходится учитывать взаимодействие этих квазичастиц друг с другом [5].

Ферромагноны или антиферромагноны, как указывает С. В. Вонсовский, подобно фононам или фотонам, представляют собой подлинно реальные свойства взаимодействующих электронов и ионов, характеризующие собой прерывные, квантованные свойства коллективных степеней свободы движения сложных систем многих частиц. С. В. Вонсовский отмечает, что в этом факте проявляется диалектическая природа микроявлений и напоминает о попытках Я. И. Френкеля и Д. И. Блохинцева трактовать и электрон как прерывное проявление непрерывного поля. Строящаяся на этих принципах современная теория ферромагнетизма и антиферромагнетизма оказалась весьма плодотворной.

Поскольку, как мы видели, сильно взаимодействующие электроны в пределах многоатомной системы сливаются в единый многоэлектронный коллектив, то сильное взаимодействие электронов неизбежно связано с непрерывно происходящим между атомами обменом ими. В силу этого обстоятельства энергия W_m электрического квантового взаимодействия, связанная с ориентацией электронных спинов, носит в квантовой механике название „обменной энергии“ взаимодействия, или „энергии обмена“.

Следует различать два вида сильного взаимодействия электронов: а) ферромагнитное и б) антиферромагнитное.

В случае ферромагнитного взаимодействия минимум свободной энергии кристалла соответствует полному взаимному параллелизму всех моментов, так что если энергия взаимодействия $W_m > kT$, то даже в отсутствии внешнего поля тело обладает результирующим, отличным от нуля, магнитным моментом — „самопроизвольной намагниченностью“. При абсолютном нуле все элементарные магнитики ориентированы параллельно друг другу.

В случае антиферромагнитного взаимодействия минимум свободной энергии кристалла соответствует взаимной антипараллельной ориентации, так что либо каждый магнитный момент $\mathbf{p}_i$ в отсутствии внешнего поля ориентирован антипараллельно всем своим ближайшим соседям, либо одна группа магнитиков ориентирована антипараллельно другой. В результате этого при $W_m > kT$ результирующий магнитный момент тела должен быть минимальным или равным нулю.

Возможны и такие кристаллы, в которых одни электроны связаны между собою „ферромагнитным“ взаимодействием, а другие — „антиферромагнитным“ в зависимости от их природы (в соединениях или сплавах) и от их расположения в кристаллической решетке. Таким образом, возможно одновременное сосуществование ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействия в одном и том же теле, причем такое одновременное сосуществование обоих противоположностей, повидимому, встречается довольно часто.

Итак, явления ферромагнетизма и антиферромагнетизма могут происходить в интервале температур от абсолютного нуля вплоть до некоторой температуры Θ (точки Кюри), при которой $W_m \cong k\Theta$. При $kT > W_m$, т. е. при $T > \Theta$, связь в многоэлектронном коллективе нарушается. Если в данном теле имеются электроны в различных состояниях и если энергия взаимодействия между одними равна W'_m , а между другими W''_m , то температурная зависимость этих явлений приобретает сложный характер.

§ 2. Ферромагнитное взаимодействие

Если бы взаимодействие между магнитиками ограничивалось одним „обменным“ действием, то в случае ферромагнетизма при $T < \Theta$ кристалл любых размеров был бы всегда самопроизвольно намагничен, причем степень параллелизма убывала бы с повышением температуры и приближением ее к точке Кюри. Наличие магнитного взаимодействия, притом в условиях кристаллической анизотропии, приводит к тому, что весь кристалл разбивается на отдельные области, внутри которых господствует соответствующая данной температуре, созданная „обменным“ взаимодействием самопроизвольная намагниченность, но ориентация областей по отношению друг к другу определяется их взаимной энергией. Вследствие этого дробления на области результирующий момент кристалла в целом (в отсутствии внешнего поля) может оказаться равным нулю, несмотря на отличный

от нуля результирующий момент каждой области в отдельности. Дробление кристалла на самопроизвольно намагниченные области зависит от его размеров. В очень малых кристалликах дробление не происходит вовсе; в данном случае минимум свободной энергии соответствует однородной намагниченности всего кристаллика. К этому вопросу мы вернемся позднее. Рассмотрим здесь лишь свойства отдельных областей. Максимальную самопроизвольную намагниченность (σ_∞), возникающую внутри отдельных ферромагнитных областей при 0° абс., мы будем называть „абсолютным насыщением“.

Доквантовая теория Вейсса привела к следующей зависимости намагниченности от температуры [5, 9]:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_0} = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}, \quad (1.80)$$

где $a = \frac{pH}{kT}$, причем $H' = H_{\text{внешн}} + A\sigma_T$, p — магнитный момент атома, A — коэффициент, зависящий от природы тела.

Модернизированная на основе учета пространственного квантования теория Вейсса приводит к отношению:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_0} = \operatorname{th} a \quad (1.81)$$

для случая $j = \frac{1}{2}$, т. е. при $p_j = \frac{1}{2} \gamma M_B$.

Тогда, например, при $\frac{T}{\Theta} > 0,6$,

$$\left(\frac{\sigma_T}{\sigma_0}\right)^2 = 3\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)\left[1 - \frac{8}{10}\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) + \dots\right]. \quad (1.82)$$

При $j = \infty$ эта формула, очевидно, переходит в „классическую“. И при $T \rightarrow \Theta$

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_0} \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}, \quad (1.83)$$

а при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_0} \cong (1 - 2e^{-\frac{2\Theta}{T}}). \quad (1.84)$$

Строгий квантовомеханический расчет многоэлектронной задачи является математически весьма сложным, поэтому далеко не всегда удается рассчитать энергетический спектр, определение которого является основным для дальнейших выводов.

В некоторых случаях, впрочем, можно ограничиться вычислением „центра тяжести“ этого спектра энергии, т. е. средним значением свободной энергии. Так, этим приближением можно в известной мере воспользоваться для температур, близких к абсолютному нулю,

вследствие малости элементарных возбуждений вблизи абсолютного нуля.

Ряду авторов [6] удалось развить многоэлектронную теорию ферромагнетизма и получить в этом приближении ход самопроизвольной намагниченности при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ (рис. 9). Зависимость эта представляется в виде:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_0} = 1 - \zeta T^{3/2}. \quad (1.85)$$

Расчет ζ был произведен различными авторами. Повидимому, наиболее надежным для чистых металлов следует считать выражение Мёллера [8]:

$$\zeta = \left(\frac{k}{Az}\right)^{3/2} \left(\frac{0,1174}{2cz}\right), \quad (1.86)$$

где k — постоянная Больцмана, A — обменная энергия на 1 электронный момент, z — число спинов на атом, участвующих в ферромагнетизме. Коэффициент $c = 1$ для пространственно-центрированной кубической решетки (αFe), $c = 2$ для гранецентрированной кубической решетки (Ni).

Следует особо подчеркнуть, что, согласно третьему началу термодинамики, касательная к кривой $\sigma_T = f(T)$ должна становиться горизонтальной при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$. Такой ход осуществляется, очевидно, при $\sigma_T = \sigma_0(1 - \zeta T^{3/2})$. При температурах, превышающих Θ , самопроизвольная ориентация в отсутствии внешнего поля не существует. Чисто ферромагнитное вещество становится парамагнитным с восприимчивостью

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta'}, \quad (1.87)$$

где C — константа Кюри, равная

$$C = \frac{N \gamma^2 j(j+1) M_B^2}{3k},$$

Θ' — величина, на несколько десятков градусов превосходящая Θ . Отличие Θ' от Θ объясняется флуктуациями намагниченности вблизи Θ .

Последовательная многоэлектронная теория намагниченности чистого металлического кристалла при наличии ферромагнитного взаимодействия была впервые разработана С. В. Вонсовским и недавно уточнена С. В. Вонсовским и К. Б. Власовым [389] на основе модели двух групп взаимодействующих электронов (внешних s -электронов

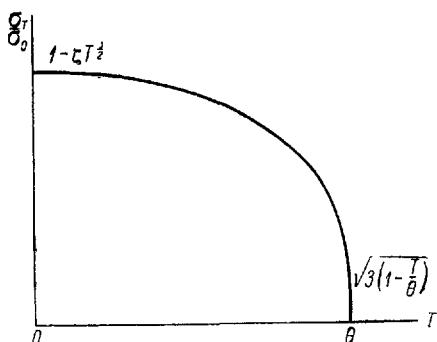


Рис. 9. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности при ферромагнетизме согласно многоэлектронной теории.

и внутренних d -электронов), строго обоснованной С. В. Вонсовским и Е. А. Туровым [25]. В работе [29] предполагается, что между d -электронами имеется сильное взаимодействие, а между s -электронами и d -электронами взаимодействие слабое, причем s -электроны в ферромагнитном металле образуют газ свободных электронов.

Полная свободная энергия кристалла пишется в виде суммы

$$F = F_s + F_d,$$

где F_s относится к s -электронам, а F_d — к d -электронам.

При $T \approx 0^\circ\text{K}$, если N — число узлов решетки в 1 см^3 , а n_s — число s -электронов на узел,

$$F_s = Nn_s [-\alpha' y_d y_s + \lambda (\beta + \beta' y_d)(1 + y_s)^{5/2} + \lambda (\beta - \beta' y_d)(1 - y_s)^{5/2}],$$

где

$$\alpha' = \frac{1}{2} (A_{cd}^{(0)} + 6A_{sd}), \quad \beta = -I_s + A_{sd}, \quad \beta' = \frac{1}{2} A_{sd},$$

причем $A_{cd}^{(0)}$ — интеграл обмена между s - и d -электронами в одном и том же узле решетки; A_{sd} — соответствующий интеграл обмена в соседних узлах; I_s — интеграл переноса s -электронов; $\lambda = \frac{(\varepsilon\pi^2)^{5/2}}{10\pi^2} \approx 3$; y_s — относительная намагниченность (т. е. отношение результирующего момента к суммарному моменту) s -электронов; y_d — относительная намагниченность d -электронов.

$$F_d = kT \sum_f \ln(1 - e^{-\alpha - (\varepsilon_f/kT)}) - kT\alpha \frac{Nn_d}{2}(1 - y_d) - Nn_d y_d M_B H,$$

где α — множитель Лагранжа, ε_f — энергия ферромагнетона, а n_d — число d -электронов на узел.

Из условия $\frac{\partial F}{\partial y_s} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial y_d} = 0$ и $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$ вычисляются равновесные значения y_s , y_d , α . Откуда средний атомный магнитный момент при 0°K равен

$$p_\infty = \left(n_d + \frac{9}{20\lambda} \frac{\varphi}{\beta} n_s \right) M_B = (n_d + \chi n_s) M_B, \quad (1.88)$$

где

$$\varphi = \frac{1}{2} A_{cd}^{(0)} - 2A_{sd}, \quad \text{а } \chi = \frac{9}{20\lambda} \cdot \frac{\varphi}{\beta}.$$

Для температурной зависимости намагниченности вблизи $T = \Theta$ авторы получают:

$$y = \frac{\sigma(T)}{\sigma(0)} = \frac{\Theta}{\Theta_a} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{\Theta} \right)}, \quad (1.89)$$

где $\Theta_a = \frac{b}{2k}$, причем b — величина порядка интеграла обмена d -электронов соседних узлов решетки.

Если бы взаимодействие между s - и d -электронами не существовало, то Θ равнялась бы Θ_a . Иными словами, Θ_a — обычная для

обменной теории точка Кюри. Вонсовский и Власов показали, что $\Theta > \Theta_a$, в противном случае $\sigma(T) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$.

Что касается ферромагнетизма сплавов, где в намагниченности участвуют группы различных атомов, то приближенное решение этой задачи для бинарных сплавов дал С. В. Вонсовский [394]. Он показал, что если имеются атомы типа a и типа b , то необходимо рассматривать обменные интегралы вида A_{aa} , A_{ab} и A_{bb} , соответствующие взаимодействию ближайших соседей a -атома с a -атомом, a -атома с b -атомом и b -атома с b -атомом. Этот метод приводит к следующему выражению для самопроизвольной намагниченности $\sigma(T)$ при температуре T :

$$\sigma = N p_{\frac{z}{2}\varphi} M_B \text{th} \frac{z\sigma_{\infty}}{2N p_{\frac{z}{2}\varphi} M_B k T} [N_a(N_a - N_b\varphi) A_{aa} + 2N_a N_b (1 + \varphi) A_{ab} + + N_b(N_b - N_a\varphi) A_{bb}], \quad (1.90)$$

где z — число ближайших соседей атома, φ — степень ближнего порядка в расположении атомов a и b по узлам решетки. При этом

$$W_{maa} = -N A_{aa} p_a^2; \quad W_{mab} = -N A_{ab} p_a^2; \quad W_{mbb} = -N A_{bb} p_b^2.$$

Для каждого вида атомов имеется как бы своя точка Кюри

$$\Theta_a = \frac{z A_{aa}}{2k}; \quad \Theta_b = \frac{z A_{bb}}{2k}.$$

Это — точки Кюри чистых компонентов a и b . Для неупорядоченного кристалла $\varphi = 0$ точка Кюри

$$\Theta_{ab} = \frac{z}{2k} (N_a^2 A_{aa} + 2N_a N_b A_{ab} + N_b^2 A_{bb}). \quad (1.91)$$

Для полностью упорядоченного кристалла $\varphi = 1$ точка Кюри

$$\Theta_{ab} = \frac{z}{2k} [(N_a^2 - N_a N_b) A_{aa} + (N_b^2 - N_a N_b) A_{bb}]. \quad (1.92)$$

Для переходного случая постепенного упорядочения $0 < \varphi < 1$:

$$\Theta_{ab} = \frac{z}{2k} [N_a(N_a - N_b\varphi) A_{aa} + 2N_a N_b (1 - \varphi) A_{ab} + + N_b(N_b - N_a\varphi) A_{bb}]. \quad (1.93)$$

При $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$

$$\sigma_T = \sigma_0 \left[1 - \zeta' \left(\frac{T}{\Theta_{ab}} \right)^{3/2} \right]. \quad (1.94)$$

В упомянутой работе С. В. Вонсовского и К. Б. Власова [399] впервые делается попытка более строгого рассмотрения многоэлектронной теории бинарных металлических сплавов с учетом двух групп взаимодействующих s - и d -электронов и при наличии a - и b -компо-

нентов сплава, вычисляется намагниченность насыщения для неупорядоченных и упорядоченных сплавов. Результирующий (из насыщения) магнитный атомный момент равен:

$$p = \overline{p_d} + \chi_{\text{спл}} \overline{p_s},$$

где $\overline{p_d}$ — средний атомный момент d -электронов, а $\overline{p_s}$ — средний атомный момент s -электронов, причем для неупорядоченных растворов коэффициент $\chi_{\text{спл}}$ является функцией ряда постоянных, которые не удастся точно вычислить при современном состоянии теории. Во всяком случае $\chi_{\text{спл}}$ должен быть нелинейной функцией концентрации. Для упорядоченных сплавов, близких к стехиометрическому составу, $\chi_{\text{спл}}$ в первом приближении не должен зависеть от концентрации и степени дальнего порядка.

§ 3. Антиферромагнитное взаимодействие

Рассмотрим теперь теорию антиферромагнетизма. В простейшем случае антиферромагнетизм возникает тогда, когда обменный интеграл отрицателен для любой пары электронных спинов в соседних атомах. Минимум свободной энергии обменного взаимодействия соответствует при этом условию такой взаимной ориентации, при которой каждый спин окружен спинами, ориентированными антипараллельно по отношению к нему. Каждый спин, нарушающий эту систему ориентировки, увеличивает свободную энергию кристалла [9]. Пусть при данных условиях имеется N_1 спинов, ориентированных вправо, и N_2 спинов, ориентированных влево. $N_1 = N_2$ при $H = 0$. В поле $H \neq 0$ должна возникнуть намагниченность, так как поле благоприятствует возникновению одной ориентации и препятствует появлению противоположной ориентации. Намагниченность эта, как показывает квазиклассический расчет, равна [10, 11]

$$\sigma(T) = \frac{NM_B \operatorname{sh} \left(\frac{2M_B H}{kT} \right)}{\operatorname{ch} \left(\frac{2M_B H}{kT} \right) + \operatorname{ch} \left(\frac{2zA}{kT} \right)}, \quad (1.95)$$

где z — число ближайших соседей, окружающих любой данный спин, A — интеграл обмена.

При очень слабых полях и в то же время при низких температурах, т. е. при условиях, когда

$$M_B H \ll kT \quad \text{и} \quad kT \ll z|A|,$$

$$\sigma(T) \approx \frac{4NM_B^2 H}{kT} e^{-\frac{2z|A|}{kT}}, \quad (1.96)$$

откуда при $H \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$ восприимчивость антиферромагнетизма должна быть равна

$$\chi = \frac{4NM_B^2}{kT} e^{-\frac{2z|A|}{kT}}. \quad (I.97)$$

При высоких температурах, когда $T \gg \frac{z|A|}{2k}$,

$$\chi = \frac{NM_B^2}{k\left(T + \frac{2z|A|}{k}\right)} = \frac{NM_B^2}{k(T - \Theta')}, \quad (I.98)$$

где

$$-\Theta' = \frac{2z|A|}{k}.$$

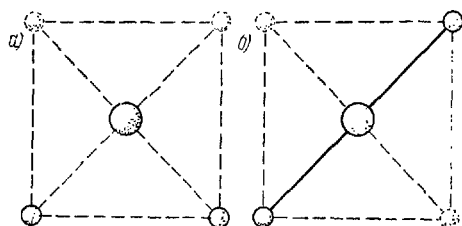
Вещества с чистым антиферромагнетизмом относятся к категории слабомагнитных тел. Выше температуры Θ' они внешне аналогичны „парамагнетикам“, следующим закону Кюри—Вейсса: $\chi = \frac{C}{T - \Theta'}$. Ниже температуры Θ' они также аналогичны парамагнетикам, но с „аномальным“ температурным ходом восприимчивости χ .

Весьма важным вопросом в теории антиферромагнетизма является то обстоятельство, что антиферромагнитное обменное взаимодействие между элементарными магнитиками в большинстве случаев наблюдается в таких кристаллических веществах (окислах, сульфидах, флюоридах, хлоридах и т. д.), где непосредственное соприкосновение между взаимодействующими элементарными магнитиками исключено, так как в промежутке между соответствующими катионами расположены лишённые магнитного момента анионы O^{--} , F^- , Cl^- и т. д. Таким образом, в этих веществах должен происходить косвенный обмен электронами, при котором магнитные катионы обмениваются электронами через посредство аниона, в отличие от обычного, т. е. „непосредственного обмена“ или просто „обмена“.

Теорию „косвенного обмена“ развили Крамерс [12] и Андерсон [13]. Она может быть наглядно иллюстрирована в такой схеме. Пусть имеются два катиона, каждый из которых имеет один d -электрон, так что каждый атом обладает спиновым магнитным моментом, равным единице. Между этими катионами расположен анион с двумя p -электронами; они находятся „на одной орбите“ и поэтому спины взаимно антипараллельны. Благодаря взаимодействию между одним из обоих катионов с анионом один из p -электронов аниона переходит в возбужденное d' -состояние на данном катионе. На возбужденном катионе возникает сильное $d = d'$ -взаимодействие, зависящее от ориентации спинов обоих электронов. Именно это взаимодействие через возбужденное состояние промежуточного иона и обуславливает косвенный обмен. Следовательно, косвенный обмен зависит от вероятности возникновения возбужденного состояния всей системы, при

котором один из электронов „перескакивает“ с аниона на катион. Далее, оставшийся на анионе неспаренный спин p -электрона взаимодействует с d -электроном второго катиона. Это последнее взаимодействие и обуславливает взаимно антипараллельную ориентацию d -электронов обоих катионов. Расчеты приводят к выводу, что для антиферромагнитного взаимодействия крайне важен косвенный обмен электронами через посредство промежуточного атома.

При этом выясняется, что существенным обстоятельством для косвенного обменного взаимодействия является не столько самый факт



○ Катион

● Анион

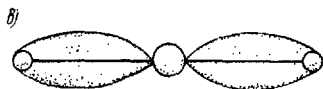


Рис. 10. Косвенное обменное взаимодействие.

a — при расположении ионов не на одной прямой,
 b — при расположении ионов на одной прямой,
 $в$ — электронное облако при косвенном обмене.

взаимодействие аниона с катионом осуществляется лишь в том случае, если электронное облако p -электронов аниона перекрывает электронные облака обоих катионов, как это показано на рис. 10в.

Ван-Флек [11] рассмотрел вопрос о взаимодействии катиона с d' -электроном, временно „прибывшим“ с аниона, и показал, что антиферромагнитное взаимодействие должно наблюдаться тогда, когда минимуму энергии соответствует антипараллельная ориентация спина d' -электрона по отношению к катиону. Обращаясь к катионам семейства железа, имеющим не один d -электрон, а от 3 до 8 d -электронов, Ван-Флек указывает, что пока число n_d имеющихся у иона d -электронов меньше 5, добавочный d' -электрон будет ориентироваться параллельно, а при $n_d \geq 5$ добавочный d' -электрон должен ориентироваться антипараллельно.

Ван-Флек подчеркнул также, что чем менее электроотрицателен анион, тем, очевидно, легче осуществляется перескок электрона от

близкого соседства двух катионов с анионом, сколько характер их взаимного расположения.

Так, если ближайшие ионы металла и находящийся между ними анион расположены не на одной прямой (рис. 10а), то косвенный обмен не может осуществиться. Напротив, два более удаленных друг от друга иона металла осуществляют косвенное обменное взаимодействие через посредство промежуточного аниона, если только все эти три иона расположены на одной прямой (рис. 10б). Причиной этого обстоятельства является то, что „электронное облако“ p -электронов аниона имеет форму тела вращения, изображенного на рис. 10в. Сильное

аниона к катиону, тем менее полярным оказывается соединение, тем больше должно быть косвенное обменное взаимодействие.

Если взаимодействие между ближайшими катионами осуществляется посредством прямого обмена, а взаимодействие между катионами, разделенными анионом, — посредством косвенного обмена, то отно-

шение $\frac{Q'}{Q}$ должно возрасти с уменьшением электроотрицательности аниона.

Теория Ван-Флека представляет собою, однако, чрезвычайно грубое приближение, поскольку она приравливает сильное антиферромагнитное взаимодействие некоторому „молекулярному“ полю.

Первую попытку дальнейшего уточнения теории антиферромагнетизма сделал К. Б. Власов [84]. Он рассмотрел квантовомеханически многоэлектронную задачу, однако ввиду крайней сложности строгого вычисления энергетического спектра ограничился вычислением так называемого „центра тяжести“ этого спектра, т. е. средним значением свободной энергии. Тем не менее, как будет показано ниже, теория К. Б. Власова оказывается в хорошем согласии с данными экспериментов.

Следует далее заметить, что благодаря сложности строения солей, сульфидов, ферритов и т. д., описанная выше простейшая форма антиферромагнетизма, в которой каждый спин окружен противоположно направленными спинами, осуществляется фактически, повидимому, крайне редко.

Как показывает опыт, основному энергетическому состоянию при антиферромагнетизме соответствует разбиение кристаллической решетки на две подрешетки с взаимно антипараллельно ориентированными спинами. При этом наблюдаются два вида явлений антиферромагнетизма:

1) „скомпенсированный антиферромагнетизм“, при котором подрешетки обладают одинаковыми моментами абсолютного насыщения и, следовательно, суммарный момент абсолютного насыщения кристалла равен нулю;

2) „нескомпенсированный антиферромагнетизм“, при котором подрешетки обладают различными моментами абсолютного насыщения и, следовательно, суммарный момент абсолютного насыщения кристалла отличен от нуля.

В первом случае антиферромагнетик оказывается слабомагнитным телом (к числу таких тел относится, например, большинство антиферромагнитных флюоридов, хлоридов, бромидов, сульфидов и простых окислов, а также ряд переходных металлов).

Во втором случае антиферромагнетик принадлежит к числу сильномагнитных тел (например: ферриты, манганиты, некоторые стибниты, висмутиды и т. д.). Неэль назвал нескомпенсированный антиферромагнетизм — „ферримagnetизмом“, но это название малоудачно и не удержалось в науке.

Решение строгой многоэлектронной задачи антиферромагнетизма в рамках теории спиновых волн при наличии косвенного обмена и при разбиении кристалла на подрешетки в настоящее время только намечено. С. В. Вонсовский подробно рассмотрел особенности теории антиферромагнетизма и некоторые трудности, которые в ней встречаются.

Наряду с чисто математическими трудностями следует отметить то обстоятельство, что с позиции теории спиновых волн причина разбиения кристаллической решетки на подрешетки не совсем понятна. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов [⁸⁶] показали, что такого рода разбиение свидетельствует о том, что обменный интеграл между ближайшими узлами решетки по абсолютной величине меньше интеграла обмена двух ближайших узлов одной и той же подрешетки. Как отмечает С. В. Вонсовский, разбиение на подрешетки в окислах и ферритах, повидимому, тесно связано с особенностями косвенного обмена, о которых шла речь выше. Специфические трудности представляет задача в случае нескомпенсированных антиферромагнетиков (например ферритов).

С. В. Вонсовский указывает, что самый характер спиновых волн в обоих видах антиферромагнетиков отличается от ферромагнетиков в ферромагнетиках. Для слабых возбуждений связь между энергией и квазимпульсом имеет у антиферромагнетиков линейный характер, между тем как у ферромагнетиков эта связь квадратична. Причина этого различия была выяснена Коффером, Капланом и Яфетом [⁸⁷], которые показали, что оно обусловлено различием в сдвигах фаз у соседних прецессирующих спинов при малых отклонениях от полного насыщения и при наличии двух подрешеток, намагниченных почти до насыщения.

Пользуясь схемой решения многоэлектронной задачи, предложенной Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым [⁸⁶], С. В. Вонсовский и Ю. М. Сеидов [⁸⁸] впервые решили квантовомеханическую задачу в рамках теории спиновых волн в области низких температур при нескомпенсированном антиферромагнетизме.

Для упрощения расчетов авторы приняли наличие косвенного обменного взаимодействия как опытный факт, не доказывая его. Кроме того, они полагали, что у всех атомов, непосредственно участвующих в процессе намагничивания, имеется по одному активному электрону. При этом авторы рассмотрели частный случай — кристаллическую решетку ферритов.

С. В. Вонсовский и Ю. М. Сеидов получили для температурной зависимости самопроизвольной намагниченности σ феррита следующее выражение:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left[1 - \frac{0,04}{1} - \frac{1}{40s^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \right], \quad (1.99)$$

где $\Theta = \frac{|A|}{k}$, а $\sigma_0 = \frac{N}{3} g M_B s$ — суммарный момент абсолютного на-

сыщения, причем A — интеграл энергии косвенного обмена, который авторы считают порядка 10^{-26} — 10^{-28} эрг. Таким образом, авторы приходят к следующей формуле для $T \rightarrow 0$:

$$\frac{\sigma(T)}{\sigma_0} = 1 - \varphi_1 - \varphi_2 T^2,$$

где $\varphi_1 \cong 10^{-2}$, а $\varphi_2 \cong 10^{-4}$ — 10^{-6} град $^{-2}$.

Иными словами, из этой теории прежде всего следует один важный факт, а именно: температурная зависимость самопроизвольной намагниченности при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ у чисто антиферромагнитных тел должна быть пропорциональна T^2 , между тем как у ферромагнетиков она должна быть пропорциональна $T^{1/2}$ (см. выше).

§ 4. Магнитное и магнитоупругое взаимодействие

Наряду с обменным взаимодействием в ферромагнитном (равно как и в антиферромагнитном) кристалле существуют и другие виды взаимодействия между электронами. Одним из них является магнитное взаимодействие. Кроме магнитного взаимодействия спинов друг с другом, энергию которого мы обозначим через W_{kss} , существует также магнитное взаимодействие спинов с орбитальными моментами, энергия которого равна W_{ksl} , и взаимодействие орбитальных моментов друг с другом (энергия этого взаимодействия W_{kll}). Поскольку, как мы уже видели выше, орбитальные моменты в кристалле „заморожены“, их результирующая всегда равна нулю, и энергия взаимодействия W_{kll} практически не играет роли. Энергия W_{kss} мала по сравнению с обменной энергией между спинами W_m и поэтому также не имеет существенного значения.

Энергия W_{ksl} играет наиболее важную роль. В самом деле, поскольку орбитальные моменты жестко связаны с кристаллической решеткой, их связь со спиновыми моментами отражает особенности анизотропии кристалла. Иными словами, спины взаимодействуют с кристаллической решеткой через посредство спин-орбитальной связи. Важно отметить, что каждый спин взаимодействует в данном случае не только со своим „собственным“ орбитальным моментом или с орбитальными моментами своего атома, но фактически со *всеми орбитальными моментами кристалла*, поскольку последние жестко связаны между собою в одно целое. Поэтому энергия спин-орбитального взаимодействия в кристалле W_{ksl} (рассчитанная на один спин) вовсе не равна энергии спин-орбитального взаимодействия в атоме W_{sl} . Ввиду того что орбитальные моменты в кристалле взаимно компенсируют друг друга, энергия W_{ksl} оказывается в десятки и сотни раз меньше, чем соответствующая энергия W_{sl} в изолированном атоме. Вместе с тем энергия W_{ksl} в 100—1000 раз меньше обменной энергии W_m . Энергия W_{kss} и W_{ksl} проявляется в целом ряде особенностей ферромагнитных кристаллов.

Во-первых, ею обусловлено дробление кристаллов на отдельные „области“, внутри которых при $T < \Theta$ моменты электронов ферромагнетизма ориентированы параллельно друг другу. Однако векторы намагниченности отдельных областей ориентированы различно по отношению друг к другу в зависимости от природы кристалла и т. д. и т. п.

Во-вторых, наличие W_{kss} и W_{ksl} (особенно последней) проявляется в том, что полная свободная энергия тела F будет зависеть от ориентации вектора намагниченности по отношению к осям кристалла. Доля свободной энергии F , зависящая от анизотропии кристалла, называется энергией анизотропии:

$$F_a = W_{ksl} + W_{kss}.$$

Как впервые показал Н. С. Акулов [10],

$$F_a = \sum_{n=0}^m K_n \alpha_n^2,$$

где α — направляющие косинусы вектора намагниченности по отношению к осям кристалла, а K — константы, характерные для данного кристалла.

Для кристаллов кубической симметрии:

$$F_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \\ + K_3(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)^2; \quad (I. 100)$$

для кристаллов гексагональной симметрии:

$$F_a = K_0 + K_1\alpha_1^2 + K_2\alpha_1^4 + \dots; \quad (I. 101)$$

для кристаллов тетрагональной симметрии:

$$F_a = K_0 + K_1\beta_1^2 + K_2\beta_1^4 + K_3\beta_2^2\beta_3^2 + \dots, \quad (I. 102)$$

где β_1 — угол между направлением вектора намагниченности и тетрагональной осью, а β_2 и β_3 — углы между направлениями намагниченности и другими осями кристалла.

Энергия анизотропии F_a меняется при упругой деформации кристалла на величину F_e , называемую *магнитоупругой энергией*. Иными словами, для деформированного кристалла энергия анизотропии равна:

$$F'_a = F_a + F_e,$$

причем

$$F_e = \sum_i \left(\frac{\partial F_e}{\partial e_i} \right) e_i,$$

где e_i — деформация.

Так как энергия анизотропии зависит от деформации решетки, то кристалл самопроизвольно деформируется при намагничивании,

энергия анизотропии при этом понижается. Устойчивое состояние намагниченного кристалла оказывается деформированным относительно идеальной кристаллической решетки. Пусть C_1 , C_2 , C_3 — модули упругости кристалла, тогда для идеального кристалла *кубической симметрии*

$$F_e = -\frac{3}{2} [\lambda_{100} (\alpha_1^2 \delta_1^2 + \alpha_2^2 \delta_2^2 + \alpha_3^2 \delta_3^2) + 2\lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_3 \delta_1 \delta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \delta_2 \delta_3 + \alpha_1 \alpha_3 \delta_1 \delta_3)], \quad (I. 103)$$

где $\lambda_{100} = -\frac{a_1}{3C_2}$ и $\lambda_{111} = -\frac{a_2}{3C_3}$ — константы магнетострикции могут иметь как положительный, так и отрицательный знак, δ_1 , δ_2 , δ_3 — косинусы углов между направлениями деформации растяжения или сжатия и осями кристалла.

Магнетострикция кристалла в каком-либо направлении, характеризуем косинусами η_1 , η_2 , η_3 , по отношению к осям кристалла:

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha_i \eta_i} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_1^2 \eta_1^2 + \alpha_2^2 \eta_2^2 + \alpha_3^2 \eta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3\lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \eta_1 \eta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \eta_2 \eta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \eta_3 \eta_1). \quad (I. 104)$$

Если

$$\lambda_{100} \cong \lambda_{111} \cong \lambda,$$

то

$$F_e = -\frac{3}{2} \lambda e \delta^2 \quad \text{и} \quad \frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right),$$

где θ — угол между направлением вектора намагниченности и направлением магнетострикции.

§ 5. Структура самопроизвольной намагниченности при ферромагнетизме

Суммарная свободная энергия кристалла равна

$$F = F_m + F_a + F_e + F_{\text{стат}}, \quad (I. 105)$$

где физический смысл F_m , F_a и F_e ясен из предыдущего, а $F_{\text{стат}}$ — магнитостатическая свободная энергия.

Для однородного изотропного тела

$$F_{\text{стат}} = -\tau H,$$

где τ — намагниченность, т. е. магнитный момент единицы объема, а H — напряженность внешнего магнитного поля.

Если $H = 0$, а образец обладает остаточной намагниченностью (постоянный магнит), то

$$F_{\text{стат}} = \frac{1}{2} N \tau^2,$$

причем коэффициент размагничивания N зависит от формы тела (табл. 2). Энергия $F_{\text{стат}}$ может быть выражена так:

$$F_{\text{стат}} = -\frac{1}{2} H_0 \mathcal{J}.$$

В свою очередь,

$$H_0 = -N\mathcal{J} = -\nabla \left(\int \frac{\text{div} \zeta}{r} dv - \oint \frac{\zeta}{r} dS \right),$$

где v — объем, r — радиус-вектор, ζ — так называемая поверхностная плотность фиктивного „магнитного заряда“, равная разности нормальных составляющих намагниченности по обе стороны внешней поверхности данного тела.

Таблица 2

Коэффициенты размагничивания N

Форма	Отношение осей $\frac{a}{b}$	По оси a N_a	По осям b и c $N_b = N_c$
Бесконечно тонкая пластинка	0	$4\pi = 12,56$	0
Сфероид	0,01	12,30	0,0967
	0,1	10,82	0,865
	0,5	6,60	2,97
Шар	1	$\frac{4\pi}{3} = 4,19$	$\frac{4\pi}{3} = 4,19$
Овоид	2	2,18	5,21
	3,20	1,257	5,66
	5	0,702	5,87
	10	0,255	6,16
	15	0,135	6,22
	20	0,848	6,22
	30	0,0432	6,25
	40	0,0266	6,26
	50	0,0181	6,27
	60	0,0132	6,27
	100	0,00537	6,28
	200	0,00160	6,28
	500	0,00148	6,28
	1000	0,0000829	6,28
Бесконечно длинный цилиндр	∞	0	$2\pi = 6,28$

Сложный характер взаимодействий в ферромагнитном кристалле приводит к тому, что минимум суммарной свободной энергии соответствует разбиению кристалла на многочисленные малые области, отличающиеся друг от друга ориентацией вектора самопроизвольной намагниченности σ . Результирующая макроскопическая намагниченность кристалла в целом оказывается при этом равной нулю.

Поскольку устойчивое состояние ферромагнитного кристалла должно соответствовать минимуму свободной энергии F , то, очевидно, в отсутствии внешнего поля ($H=0$) кристалл должен разбиться на намагниченные до насыщения области. При этом: 1) внутри каждой области кристалл должен быть намагничен до насыщения σ_s , соответствующего данной температуре T (минимум F_m); 2) направление σ_s в каждой области должно соответствовать одному из направлений легкого намагничивания данного кристалла (минимум F_a); 3) взаимная магнитострикционная деформация различных областей должна соответствовать минимуму $F_{\text{стат}}$; 4) взаимное расположение векторов намагниченности областей, размеры и форма областей должны соответствовать минимуму $F_{\text{стат}}$, а следовательно, отсутствию поверхностной плотности „магнитных зарядов“ ζ . Иными словами, магнитный поток в кристалле при $H=0$ должен быть замкнутым. Вследствие перечисленных обстоятельств структура самопроизвольной намагниченности должна зависеть также и от формы и размеров самого кристаллического образца. При этом структура самопроизвольной намагниченности вблизи внешней поверхности образца должна быть отличной от структуры в толще образца в силу различия условий замыкания магнитного потока. Необходимо отметить, что разбиение кристалла на отдельные самопроизвольно намагниченные, но различно ориентированные области влечет за собою появление между областями промежуточных прослоек или переходных слоев, где направление намагниченности должно постепенно меняться на значительные углы. Наличие переходных слоев между областями самопроизвольной намагниченности связано с дополнительной свободной энергией $F_{\text{гран}}$. Таким образом, полная свободная энергия ферромагнетика

$$F = F_m + F_a + F_e + F_{\text{стат}} + F_{\text{гран}}. \quad (I. 106)$$

Совершенно очевидно, что расчет минимального значения F весьма сложен.

Приведем для наглядности очень приближенный расчет, произведенный Я. Н. Френкелем совместно с автором в 1930 г. [15]. Этот расчет не учитывал F_a и F_e . Допустим, кристалл разбился на области или „капли“ объемом $v \cong l^3$, тогда магнитный момент области $M = \sigma l^3$. Энергия магнитного взаимодействия областей равна

$$\frac{\sigma^2 v^2}{l^3} = \varepsilon \sigma^2 v$$

(в расчете на одну область), где ε — численный коэффициент порядка единицы.

Энергия обменного взаимодействия, быстро убывающая с расстоянием, равна

$$\frac{1}{2} A \sigma^2 s \delta,$$

где $s = l^2$ — поверхность соприкосновения областей и δ — толщина переходного слоя ($\delta \ll l$).

Обозначая объем тела через V , находим для числа областей $n = \frac{V}{v}$. В таком случае:

$$F_m = \frac{1}{2} A \sigma^2 s \delta \frac{V}{v} = \frac{1}{2} A \sigma^2 \frac{\delta}{l} V$$

и

$$F_{\text{стат}} = - \varepsilon \sigma^2 v \frac{V}{v} + \varepsilon' \sigma^2 l S,$$

где последний член есть поверхностная магнитная энергия, причем S — поверхность тела, а ε' — коэффициент порядка единицы.

Полагая

$$\varepsilon' \sigma^2 S = \frac{1}{2} A \sigma^2 \frac{\delta}{l^2} V,$$

получаем для минимума свободной энергии $\frac{dF}{dl} = 0$:

$$\varepsilon' \sigma^2 S = \frac{1}{2} A \sigma^2 \frac{\delta}{l^2} V, \quad l^2 = \frac{A \delta}{2 \varepsilon'} \cdot \frac{V}{S} = \frac{A \delta}{2 \varepsilon'} L,$$

$$l = \sqrt{\left(\frac{A \delta}{2 \varepsilon'} \right)} L, \quad \text{т. е. } l \sim L,$$

где L — линейный размер тела.

Этот расчет показывает, что образцы достаточно малых размеров вовсе не разбиваются на области и должны представлять собою одну область самопроизвольной намагниченности. Иными словами, их момент в отсутствии поля не должен быть равен нулю.

Дальнейшие, более строгие расчеты [16–21] подтвердили в основном эти выводы. Эти расчеты показали, что толщина переходного слоя:

$$\delta \sim \left(\frac{A}{K_{\text{эфф}} d} \right)^{1/2},$$

где A — обменная энергия, рассчитанная на 1 моль, d — постоянная кристаллической решетки, а $K_{\text{эфф}} \cong K_1 \alpha + \lambda \beta$.

Плотность свободной энергии в переходном слое (поверхностной энергии):

$$\gamma \sim \left(\frac{K_{\text{эфф}} A}{d} \right)^{1/2}. \quad (I. 107)$$

Зависимость толщины переходного слоя от обменного взаимодействия и от энергии анизотропии наглядно видна из следующего простого сопоставления.

Представим себе границу двух областей, ориентированных антипараллельно вдоль оси легкого намагничивания. Допустим, что в данном кристалле есть такая ось (рис. 11).

Внутри переходного слоя намагниченность постепенно меняет направление на 180° , причем, чем толще слой, тем более постепенный поворот магнетика. Поскольку намагниченность τ в переходном слое направлена под углом к оси легкого намагничивания, постольку энергия анизотропии γ_a неизбежно растет с увеличением δ . Однако, чем толще переходный слой, тем меньше отличаются друг от друга ориентации двух соседних магнетиков в слое. Энергия обменного взаимодействия в переходном слое γ_m с одной стороны, растет с увеличением числа магнетиков в слое, т. е. с толщиной слоя δ , с другой стороны, энергия, приходящаяся на одну пару соседних спинов, пропорциональна квадрату угла между ними φ^2 . А поскольку на протяжении всей толщины δ угол меняется на π , то на расстоянии d между двумя спинами $\varphi = \frac{\pi d}{\delta}$. Следовательно, энергия

$$\gamma_m \sim \frac{1}{\delta^2} \delta = \frac{1}{\delta}.$$

Можно, таким образом, написать:

$$\gamma = \gamma_m + \gamma_a = \frac{A}{\delta} + B\delta,$$

откуда

$$\gamma_{\min} = 2\sqrt{AB} \quad \text{и} \quad \delta_0 = \sqrt{\frac{A}{B}}.$$

Поскольку константа анизотропии K_z , как мы видели выше, должна зависеть от внутренних упругих напряжений в кристаллической решетке, то и толщина переходного слоя и его положение в кристалле будут в сильной степени зависеть от распределения упругих напряжений.

Строгий расчет Е. И. Кондорского [30] показывает, что малые ферромагнитные частицы остаются при любых напряжениях внешнего поля однородно намагниченными, т. е. представляют собою одну область самопроизвольной намагниченности в том случае, если их линейные размеры L удовлетворяют следующему условию:

$$L \leq L_0 = \frac{m}{\sigma} \sqrt{\frac{10cA}{dN}},$$

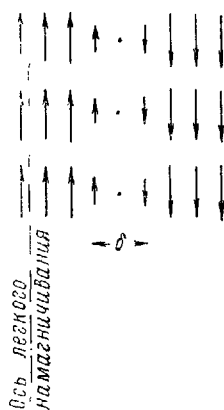


Рис. 11. Граница между двумя областями самопроизвольной намагниченности при ферромагнетизме.

где m — множитель порядка единицы, d — постоянная кристаллической решетки, c — постоянная, зависящая от типа решетки и колеблющаяся от $\frac{1}{2}$ до 2, N — коэффициент размагничивания. Для шаровидных частиц $N = \frac{4\pi}{3}$; для эллипсоидальных частиц $N \cong 2\pi$ (вдоль малой оси).

Если, однако, далее уменьшать размеры частицы, то, как показал С. В. Вонсовский [19], при некотором $L = l_0$, благодаря квантовому „соотношению неточностей“ ферромагнетизм исчезает вовсе, когда приходящаяся на один электрон обменная энергия $k\Theta$ удовлетворяет условию:

$$k\Theta \cong \frac{\hbar^2}{2ml_0^2}, \text{ т. е. } l_0 \cong \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mk\Theta}},$$

где m — масса покоя электрона,
при $\Theta \cong 1$ до $\Theta \cong 10^3 \cdot ^\circ\text{K}$, находим

$$l_0 \cong 10^{-5} \text{ до } l_0 \cong 3 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Таковы общие теоретические соображения о размерах областей самопроизвольной намагниченности и свойствах переходного слоя.

В настоящее время найдены методы расчета конкретных случаев структуры ферромагнитных областей, особенно вблизи поверхности кристаллов, где они могут быть экспериментально исследованы. Строгий теоретический расчет структуры областей был произведен Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем [16, 21] в хорошем согласии с опытными фактами.

§ 6. Структура самопроизвольной намагниченности при антиферромагнетизме

Суммарная свободная энергия в случае антиферромагнетизма складывается из тех же величин, что и в случае ферромагнетизма:

$$F = F_m + F_a + F_e + F_{\text{стат}},$$

с той, однако, существенной разницей, что обменная энергия в антиферромагнетизме F_m имеет минимум либо тогда, когда все магнитики ориентированы взаимно антипараллельно, либо тогда, когда одни группы магнитиков ориентированы антипараллельно по отношению к другим группам.

Ввиду того что обменный интеграл для соседних пар атомов антиферромагнетика в большинстве случаев оказывается отрицательным, минимуму обменной свободной энергии F_m соответствует не линейчатое распределение „правой“ и „левой“ ориентации спинов (рис. 12а), а чередующееся, как показано на рис. 12б. Чередую-

щееся распределение правой и левой ориентаций отличается той особенностью, что каждый спин окружен только антипараллельно по отношению к нему ориентированными соседями.

Ван-Флеком [14] была разработана приближенная теория антиферромагнитных кубических решеток при скомпенсированном антиферромагнетизме. Рассматривая две вставленные друг в друга подрешетки A и B и следуя Неэлю [18], Ван-Флек считает, что на атом подрешетки A действует молекулярное поле

$$\alpha\sigma_A - \beta\sigma_B, \quad (I. 108)$$

где σ_A и σ_B — средняя намагниченность подрешеток A и B соответственно. На атом в подрешетке B действует поле

$$-\beta\sigma_A - \alpha\sigma_B. \quad (I. 109)$$

Оказывается, что в зависимости от отношения $\frac{\alpha}{\beta}$ возможны две системы антиферромагнитной ориентации спинов в решетке объемноцентрированных кубов (рис. 13а). В гранецентрированной кубической решетке возможны, как показал Андерсон [18], три системы ориентировки спинов (рис. 13б).

Антиферромагнитной температурой Кюри является температура Θ , ниже которой обе подрешетки A и B имеют магнитный момент в отсутствии поля. Легко показать, что

$$\Theta = \frac{1}{2}(\beta - \alpha) C, \quad (I. 110)$$

где $C = NM_B^2 \gamma^2 S(S+1)$ (здесь N — число спинов на 1 моль).

С другой стороны, расчет показывает, что выше температуры Кюри Θ восприимчивость равна:

$$\chi_m = \frac{C}{T + \Theta'}, \quad (I. 111)$$

причем

$$\Theta' = \frac{1}{2}(\alpha + \beta) C. \quad (I. 112)$$

Температуру Θ' Неэль называет [18] „асимптотической точкой Кюри“. Таким образом,

$$\frac{\Theta'}{\Theta} = \frac{\beta + \alpha}{\beta - \alpha}. \quad (I. 113)$$

Отношение $\frac{\Theta'}{\Theta}$ не может принимать любых значений, так как при значении $\frac{\alpha}{\beta}$, превосходящем определенный предел, имеет место

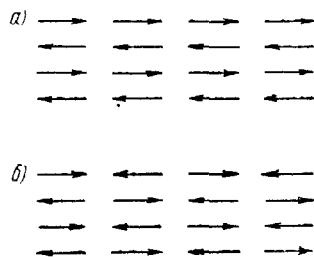


Рис. 12. Структуры самопроизвольной намагниченности при антиферромагнетизме.

а — линейчатая структура, б — чередующаяся структура.

иная схема ориентации спинов в той же кристаллической решетке объемноцентрированного куба. Поэтому фактически, как показал Ван-Флек,

$$\frac{\theta'}{\theta} = \frac{\alpha + \beta}{\beta}.$$

Наивысшее значение $\left(\frac{\theta'}{\theta}\right)_{\max} = 3$

при $\alpha = \frac{1}{2}\beta$.

Между тем как объемноцентрированная кубическая решетка может быть представлена как две вставленные друг в друга подрешетки, гранецентрированную кубическую решетку можно представить как вставленные друг в друга четыре простые кубические

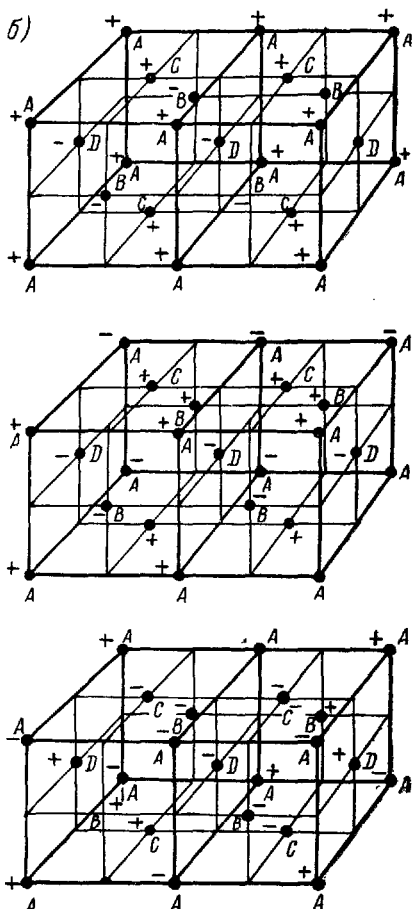
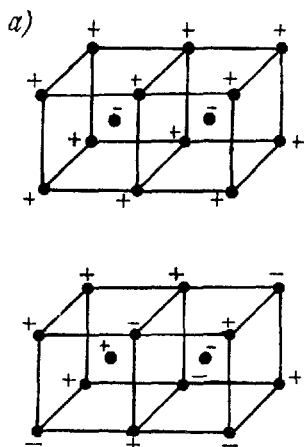


Рис. 13. Антиферромагнитная ориентация спинов.

а - в решетке объемноцентрированных кубов, б - в решетке гранецентрированных кубов.

решетки A, B, C и D. В этом случае молекулярное поле, действующее на атомы решеток A, B, C и D, равно соответственно:

$$-\alpha\sigma_A - \beta(\sigma_B + \sigma_C + \sigma_D),$$

$$-\alpha\sigma_B - \beta(\sigma_A + \sigma_C + \sigma_D),$$

$$-\alpha\sigma_C - \beta(\sigma_A + \sigma_B + \sigma_D),$$

$$-\alpha\sigma_D - \beta(\sigma_A + \sigma_B + \sigma_C).$$

Далее оказывается, что

$$\Theta' = \left(\frac{1}{4} \alpha + \frac{3}{4} \beta \right) C; \quad \Theta = \frac{1}{4} (\beta - \alpha) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\Theta'}{\Theta} \right)_{\max} = 5$$

благодаря возможности трех схем ориентации спинов.

Затем Ван-Флек рассмотрел вопрос о восприимчивости $\chi_{\parallel}$, параллельной направлению внешнего поля H , и $\chi_{\perp}$, перпендикулярной этому направлению. Учитывая, что при $T = 0$ восприимчивость $\chi_{\parallel} = 0$, он нашел, что отношение $\frac{\chi_0}{\chi_{\Theta}}$ средних восприимчивостей (т. е. восприимчивостей порошка)

$$\chi = \frac{2}{3} \chi_{\perp} + \frac{1}{3} \chi_{\parallel} \quad \text{при} \quad T = 0 \quad \text{и} \quad T = \Theta$$

должно колебаться в пределах от $2/3$ до 1.

В своей квантовомеханической многоэлектронной теории антиферромагнетизма, о которой упоминалось выше, К. Б. Власов [384] рассмотрел свойства скомпенсированных антиферромагнетиков с учетом как электростатического, так и магнитного взаимодействия. Оператор энергии системы представлен в виде суммы операторов:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4, \quad (I. 114)$$

где E_1 — оператор кинетической энергии электронов, E_2 — оператор энергии электростатического взаимодействия электронов, E_3 — оператор энергии электростатического взаимодействия между электронами и ионами решетки, а E_4 — оператор энергии спин-спинового магнитного взаимодействия.

Кристалл антиферромагнетика рассматривается в виде совокупности двух подрешеток, намагниченных в двух взаимно противоположных направлениях. Предполагается, что решетка имеет тетрагональную или гексагональную структуру, причем в основном энергетическом состоянии векторы намагниченности направлены либо вдоль тетрагональной (или гексагональной) оси („направление преимущественного намагничивания“), либо в плоскости, перпендикулярной к этой оси.

Для температурного хода относительной намагниченности у одной подрешетки Власов находит

$$y = th y \frac{\Theta}{T}, \quad (I. 115)$$

где Θ — антиферромагнитная точка Кюри, выше которой антиферромагнетизм исчезает.

Для восприимчивостей $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ Власов дает следующие выражения:

$$\chi_{\parallel} = \frac{NM_B^2 (1 - y^2)}{k [T + \Theta' (1 - y^2)]} \quad \text{и} \quad \chi_{\perp} = \frac{NM_B^2}{k (\Theta + \Theta')}. \quad (I. 116)$$

Полная восприимчивость $\chi_{\pi} = \frac{\sigma}{H}$:

$$\chi_{\pi} = \chi_{\parallel} \cos^2 \psi + \chi_{\perp} \sin^2 \psi. \quad (I. 117)$$

При этом

$$\Theta = \frac{(P - Q) + (P' - Q') \cos^2(\psi - \beta)}{k}, \quad (I. 118)$$

а

$$\Theta' = - \frac{(P + Q) - (P' + Q') \cos^2(\psi - \beta)}{k}, \quad (I. 119)$$

где P и Q — суммы интегралов, характеризующих величину электростатического и магнитного взаимодействия; P' и Q' — суммы интегралов, характеризующих магнитное взаимодействие, причем P и P' относятся к одной подрешетке, Q и Q' — к другой; β — угол между направлением тетрагональной или гексагональной оси („направлением преимущественного намагничивания“) и направлением внешнего поля H ; ψ — угол между направлением первоначальной намагниченности подрешеток и направлением поля.

Расчет показывает, что при $H < H_0$ (где H_0 называется „критическим полем“) полная восприимчивость $\chi_{\pi} = \chi_{\parallel}$.

При $H = H_0$ численное значение χ_{π} изменяется скачком до значения, равного $\chi_{\perp}$, а при $H > H_0$ полная восприимчивость χ_{π} остается неизменной, равной $\chi_{\perp}$. При слабых полях, т. е. при $H \ll H_0$, $\psi = \beta$, и температурная зависимость

$$\chi_{\pi} = \chi_{\parallel} \cos^2 \beta + \chi_{\perp} \sin^2 \beta$$

целиком определяется температурной зависимостью $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$. Напротив, при $H \gg H_0$ имеем $\chi_{\pi} = \chi_{\perp}$.

Перпендикулярная восприимчивость $\chi_{\perp}$, согласно (I. 116), не зависит от температуры вовсе, а восприимчивость $\chi_{\parallel}$ растет с температурой от значения $\chi_{\parallel} = 0$ при $T = 0^\circ \text{K}$ до значения $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$ при $T = \Theta$. Критическое поле H_0 должно зависеть от температуры: при $T = 0^\circ \text{K}$

$$H_0(0) = \left[\frac{N(P' - Q')}{\chi_{\perp}} \right]^{1/2}, \quad (I. 120)$$

при $T = \Theta$

$$H_0(\Theta) = \left[\frac{3}{2} \left(1 + \frac{\Theta^2}{\Theta} \right) \right]^{1/2} H_0(0). \quad (I. 121)$$

Важным следствием этой теории является то, что антиферромагнитная точка Кюри Θ должна быть анизотропной и зависеть от величины угла между направлением намагниченностей в подрешетках и направлением преимущественного намагничивания. К. Б. Власов справедливо подчеркивает существенное принципиальное различие

между ферромагнитной и антиферромагнитной точками Кюри в присутствии внешнего поля. В самом деле, при наличии ферромагнетизма внешнее поле способствует установлению ферромагнитного порядка при температурах не только ниже точки Кюри, но и выше ее. Поэтому в условиях ферромагнетизма понятие точки Кюри имеет физический смысл лишь при $H=0$. Напротив, в условиях антиферромагнетизма внешнее поле не способствует установлению антиферромагнитного порядка, поэтому понятие антиферромагнитной точки Кюри сохраняет свой смысл и в присутствии внешнего поля, если только напряженность H этого поля достаточно мала, так что возникающая в поле намагниченность будет $\Delta u \ll u$ и $\alpha \ll \psi$. В сильных внешних полях следует ожидать разрушения антиферромагнитного порядка внешним полем.

Если поле $H < H_0$ и приложено в направлении преимущественного намагничивания, т. е. $\beta = 0$, то $\psi = 0$, а точка Кюри остается той же, что и при $H=0$:

$$\Theta_{1(H)} = \frac{(P-Q) + (P'-Q')}{k} = \Theta.$$

Если же $H > H_0$, то $\psi = 90^\circ$, а значит

$$\Theta_{2(H)} = \frac{P' - Q'}{k}$$

и, следовательно, температура точки Кюри снижается на величину

$$\Delta\Theta_{(H)} = \Theta_{1(H)} - \Theta_{2(H)} = \frac{P-Q}{k}.$$

В случае поликристаллических образцов при $H > H_0$ различно ориентированные кристаллики имеют различные антиферромагнитные точки Кюри, и образец в целом испытывает переход из одного состояния в другое внутри области температур между $\Theta_{1(H)}$ и $\Theta_{2(H)}$.

Наконец, теория позволяет оценить значение того критического поля $H_{0, \text{кр}}$, которое способно разрушить антиферромагнитный порядок в данном кристалле при $T=0$, а именно:

$$H_{0, \text{кр}} = \frac{k\Theta}{M_B}. \quad (1.122)$$

Ниже мы сопоставим эти выводы теории К. Б. Власова с экспериментальными данными.

Как мы видели выше, ферромагнитный кристалл в отсутствии внешнего поля разбивается на самопроизвольно намагниченные области благодаря наличию магнитного взаимодействия, что соответствует минимуму $F_{\text{стат}}$. Очевидно, такого же дробления на области можно ожидать и в случае антиферромагнетизма. Однако вопрос здесь стоит по-разному для скомпенсированного и нескомпенсированного антиферромагнетизма.

При нескомпенсированном антиферромагнетизме каждая область обладает результирующим магнитным моментом, отличным от нуля. Следовательно, дробление на области здесь в принципе сходно с ферромагнетиками и обусловлено главным образом тем, что при равновесном состоянии $F_{\text{стат}}$ должна быть минимальной.

В случае „скомпенсированного антиферромагнетизма“, $F_{\text{стат}}$ в отсутствии внешнего поля равна нулю, и, следовательно, вовсе не должно происходить дробления на области, если, разумеется, решетка кристалла является недеформированной (идеальный кристалл).

§ 7. Кинетика намагничивания в медленно меняющемся магнитном поле

При наличии ферромагнетизма или нескомпенсированного антиферромагнетизма под действием медленно меняющегося магнитного поля происходят процессы: 1) смещения границ между областями самопроизвольной намагниченности, 2) вращения вектора намагниченности внутри областей и 3) так называемый „парапроцесс“, или увеличение под действием сильного внешнего поля абсолютного значения намагниченности внутри отдельной области.

Экспериментально доказано, что процессы смещения возникают и преобладают при очень слабых полях, а процессы вращения — при более сильных полях. Но, разумеется, это разграничение диапазонов полей является условным. Исследование процессов смещения крайне затрудняется тем, что они оказываются чувствительными даже к таким изменениям структуры, которые в настоящее время еще вообще не поддаются учету иными физическими методами и для которых поэтому нет пока количественных показателей. В природе не существует идеальных кристаллов, поэтому не имеется и экспериментальных данных о кинетике процессов смещения в кристаллах, даже близких к идеальным. Замечательно, что теория кинетики процессов достигла значительных успехов за последнее время, но вместе с тем не удивительно, что она все еще носит приближенный, качественный характер, поскольку ее приходится строить для веществ, детали физические характеристики которых не могут быть достаточно строго определены. Ясно, что по мере развития теории самых различных структурно-чувствительных свойств твердых тел опытные данные о кинетике магнитных процессов смещения станут источником новых и очень важных сведений о таких особенностях строения вещества, которые ныне ускользают от детального исследования. С другой стороны, очевидно, что исследование других разнообразных структурно-чувствительных свойств позволят вскрыть в дальнейшем более подробно кинетику процессов смещения.

Иначе обстоит дело с процессами вращения. Эти процессы гораздо менее чувствительны к ничтожным изменениям структуры и ярко отражают прежде всего анизотропию ферромагнитных кри-

сталлов. Они удовлетворительно рассчитываются на основе данных об энергии анизотропии монокристаллов в области не слишком слабых полей. Расчет заключается в определении минимума суммарной свободной энергии данного тела в присутствии внешнего магнитного поля.

Экспериментальные кривые намагничивания монокристалла, относящиеся к процессам вращения, позволяют согласно тому же принципу рассчитать константы анизотропии данного кристалла. Что касается парапроцесса, то он еще довольно мало изучен.

Учитывая тот факт, что связь кинетики процессов намагничивания ферромагнитных кристаллов с их строением была с большой тщательностью уже рассмотрена в ряде других книг^[5,9], мы не считали целесообразным повторять все это, тем более, что состояние этого вопроса все еще не позволяет сделать дальнейших обобщений.

§ 8. Магнетомеханические, гиромагнитные и магнорезонансные явления при ферро- и антиферромагнетизме

Как мы видели выше (разд. I, § 1), то обстоятельство, что частица любого вещества, обладающая магнитным моментом $\mathbf{p}$, обладает и соответственным моментом количества движения $\mathbf{q}$, приводит к возникновению ряда явлений, зависящих от отношения $\gamma = \frac{\mathbf{p}}{\mathbf{q}} = g \frac{e}{2mc}$. Эти явления обнаруживаются в магнетомеханических и гиромагнитных опытах, а также в опытах с магнорезонансным поглощением. Мы видели, что эти эффекты наблюдаются при наличии ориентационного парамагнетизма и должны наблюдаться при наличии поляризационного парамагнетизма. Теперь рассмотрим специфику этих явлений в случае ферро- и антиферромагнетизма.

К магнетомеханическим явлениям относятся эффект Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса и эффект Барнетта.

Эффект Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса, наблюдаемый во всех телах с ориентационным парамагнетизмом, был нами описан в гл. I. Специфика его в случае ферромагнетизма и антиферромагнетизма заключается в следующем.

Как было показано выше, при изменении намагниченности σ образца во внешнем поле H в исследуемом образце возникает механический момент вращения, равный

$$M_z = \frac{dQ_z}{dt} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\sigma_z}{dt}, \quad (I. 123)$$

$$\int M_z dt = \frac{1}{\gamma} \Delta\sigma_z = I_z \Delta Q_z, \quad (I. 124)$$

где Q_z — момент количества движения образца относительно оси z , σ_z — магнитный момент (намагниченность) образца вдоль оси z ,

I_z — момент инерции относительно оси z , Ω_z — угловая скорость вращения образца вокруг оси z .

Отличительной особенностью этого эффекта при ферромагнетизме является прежде всего его сравнительно большая величина, поскольку в этом случае, даже в относительно слабом внешнем поле H_z , изменение намагниченности Δz оказывается значительным. Поскольку этот эффект нередко измеряется путем периодического многократного перемагничивания, то в случае ферромагнетизма или антиферромагнетизма необходимо иметь в виду, что перемагничивание таких

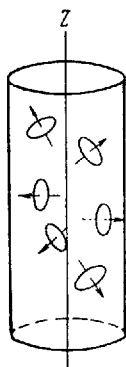


Рис. 14.
К теории
эффекта
Барнетта.

образцов сопровождается двумя побочными явлениями, которые могут повлиять на величину и характер эффекта: первое — это магнетострикция, т. е. упругая деформация образца в процессе перемагничивания, и второе — это магнитное последствие, т. е. отставание во времени процесса перемагничивания от процесса переключения магнитного поля.

Эффект Барнетта, заключающийся в намагничивании тел путем вращения в отсутствие внешнего поля, может быть практически обнаружен лишь в сильно-магнитных телах, ибо вращение эквивалентно весьма слабому полю, как видно из следующего рассуждения.

Пусть имеется образец, вращающийся с постоянной угловой скоростью вокруг неизменной оси z (рис. 14). Элементарные магнитики в этом образце представляют собою своеобразные гироскопы с механическим моментом количества движения $\mathbf{j}$ и магнитным моментом $\mathbf{p}$. Вращение гироскопов с постоянной угловой скоростью Ω_z вокруг неизменной оси z эквивалентно прецессии гироскопов вокруг этой оси под действием некоторой, „опрокидывающей“ пары сил, стремящейся поставить ось каждого гироскопа параллельно оси z :

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \mathbf{j} \times \Omega_z.$$

Таким образом, вращение образца (совокупности гироскопов) вокруг оси z должно привести к установлению осей гироскопов параллельно этой оси.

С другой стороны, вращение всех гироскопов с постоянной угловой скоростью вокруг неизменной оси z эквивалентно воздействию на эти магнитики поля $H_{\text{эфф}}$, направленного вдоль оси z , так как подобное поле вызовет, согласно теореме Лармора, прецессию гироскопических магнитиков с угловой скоростью $\Omega_z = \gamma H_{\text{эфф}}$. Наличие же эффективного поля $H_{\text{эфф}}$ должно проявиться не только в прецессии магнитиков, но и в возникновении намагниченности образца Δz вдоль оси z . Если магнитная восприимчивость образца χ , а масса его m , то

$$\Delta z = m\chi \gamma H_{\text{эфф}}.$$

Очевидно, из измерения $\Delta\sigma_z$ определяется γ , если остальные величины известны. При исследовании этого эффекта необходимо учитывать также как магнетострикцию, так и последствие.

Простейшим гиромантным эффектом является недавно открытый эффект, „новый эффект“, как его именует Барнетт, который, повидимому, должен быть назван *эффектом Барнетта — Эйнштейна* [256].

В описанном выше опыте Барнетта элементарные магнитики приводятся во вращение механическим путем. Однако возможно осуществить аналогичное вращение магнитиков в покоящемся образце посредством колеблющегося или вращающегося магнитного поля.

Представим себе образец (рис. 15), помещенный в очень сильное постоянное магнитное поле H_z , направленное вдоль оси z . Пусть при этом возникнет намагниченность, равная σ_z . Если теперь наложить на постоянное сильное поле H_z слабое переменное поле H_x , направленное по оси x , т. е. перпендикулярно H_z , то элементарные магнитики, стоящие параллельно H_z и прецессирующие вокруг оси z , станут осуществлять нутацию около оси z . В результате этого появятся, во-первых, составляющая намагниченности вдоль оси x и, во-вторых, составляющая вдоль оси y . Пусть

$$\sigma_z = \chi_z \alpha H_z,$$

где αH_z — истинное поле вдоль оси z внутри образца, с учетом саморазмагничивающего его действия. Тогда

$$\sigma_x = \chi_x \beta H_x,$$

где βH_x — истинное поле вдоль оси x внутри образца.

Примем, что $\chi_x = \chi_y = \chi_z = \chi$ (т. е. образец изотропен). Поле, колеблющееся линейно (осциллирующее) вдоль оси x с частотой ν , можно разложить на два составляющих поля, вращающихся в плоскости XY с той же частотой ν , но в противоположные стороны и с половинной амплитудой. Как в свое время показали Блох и Зигерт [22], составляющая поля, направление вращения которой совпадает с направлением прецессии магнитиков вокруг оси z , изменяет среднюю по времени проекцию момента магнитиков на ось z . В результате этого и появляется намагниченность σ_x и σ_y .

Пусть теперь φ — средний по времени малый угол между направлениями осей магнитиков и осью z . Тогда

$$\operatorname{tg} \varphi \simeq \frac{\sigma_x}{\sigma_y} = \frac{\chi_x H_x}{\sigma_z},$$

$$\text{далее } \sigma_y = \chi_y \beta H_{\text{эфф}}, \text{ где } H_{\text{эфф}} = \gamma \frac{d\varphi}{dt},$$

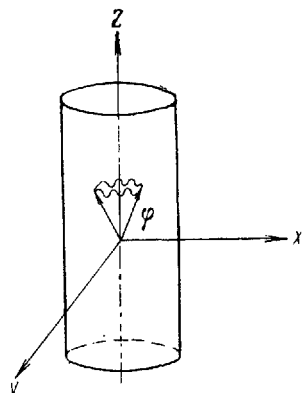


Рис. 15. К теории эффекта Барнетта — Эйнштейна.

откуда $\sigma_y = \chi \beta \gamma 2\pi \nu$, где $\gamma = \frac{1}{2\pi} \frac{d\varphi}{dt}$, следовательно,

$$\sigma_y = \frac{\chi^2 \beta^2 H_x}{\sigma_z} \gamma 2\pi \nu.$$

Таким образом, измеряя на опыте входящие в эту формулу величины σ_y , χ , β , σ_z , H_x , ν , можно определить γ .

Киттель [24] впервые указал, что в магнетомеханических опытах, связанных либо с эффектом Барнетта, либо с эффектом Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса, происходит изменение момента количества движения кристаллической решетки образца $\Delta J_{\text{реш}}$. С другой стороны, в образце существуют моменты количества движения $J_{\text{орб}}$ и $J_{\text{спин}}$, соответственно связанные со спиновым и орбитальным моментами $\sigma_{\text{орб}}$ и $\sigma_{\text{спин}}$ электронов в элементарных магнетиках. Далее, во всех этих опытах, в силу закона сохранения момента количества движения,

$$\Delta J = \Delta J_{\text{реш}} + \Delta J_{\text{орб}} + \Delta J_{\text{спин}} = 0,$$

наблюдается

$$\Delta J_{\text{реш}} = -(\Delta J_{\text{орб}} + \Delta J_{\text{спин}}),$$

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_{\text{реш}} + \Delta \sigma_{\text{орб}} + \Delta \sigma_{\text{спин}}.$$

Но $\Delta \sigma_{\text{реш}}$ — величина малая (порядка $\frac{1}{2000}$) по сравнению с $\Delta \sigma_{\text{орб}}$ и $\Delta \sigma_{\text{спин}}$, так как угловая скорость движения решетки очень мала; значит $\Delta \sigma_{\text{реш}}$ можно пренебречь по сравнению с орбитальным и спиновым моментами электронов. Отсюда

$$\gamma = \frac{\Delta \sigma_{\text{орб}} + \Delta \sigma_{\text{спин}}}{\Delta J_{\text{орб}} + \Delta J_{\text{спин}}}.$$

Из свойств изолированных атомов известно, что

$$\frac{P_{\text{спин}}}{J_{\text{спин}}} = \frac{e}{mc} = \gamma_{\text{спин}}, \quad \frac{P_{\text{орб}}}{J_{\text{орб}}} = \frac{e}{2mc} = \gamma_{\text{орб}}.$$

Полагая $J_{\text{орб}} = \varepsilon J_{\text{спин}}$, причем $\varepsilon \ll 1$, получаем для $g' = \frac{\Delta \sigma}{\Delta J} \cdot \frac{1}{\frac{e}{2mc}}$

$$g' \approx 2 - \varepsilon. \quad (1.125)$$

Величина ε характеризует спин-орбитальное взаимодействие в кристаллической решетке. Необходимо подчеркнуть, что если орбитальные моменты атомов в свою очередь не связаны с кристаллической решеткой, то спин-орбитальное взаимодействие внутри атомов не может привести к отклонению g' от 2.

Иными словами, как отмечает Киттель, $g' = 2$ в том случае, если отдельные атомы не подвержены действию каких-либо нецентральных электрических полей со стороны соседних атомов.

Представляет интерес вопрос о том, каким должен быть коэффициент g' , если исследуемое вещество содержит различные атомы

A , B , C и т. д. с различными магнитными моментами p_A , p_B , p_C и т. д. и механическими моментами J_A , J_B , J_C и т. д.

Рассмотрим случай, когда имеются два вида атомов — A и B , так что единица объема содержит xA и yB атомов. Допустим для простоты, что намагниченность единицы объема

$$\tau = xp_A \pm yp_B,$$

иными словами, опыт осуществляется либо в слабомagnetном веществе при бесконечно большом внешнем магнитном поле, либо при $T = 0^\circ K$, либо в сильномагнитном веществе. Отрицательный знак относится к случаю, когда между атомами A и B существует антиферромагнитное взаимодействие. Применим к этому объекту приведенную выше теорию Киттеля, имея в виду, что $p_A = p_{A \text{ спин}} + p_{A \text{ орб}}$, $p_B = p_{B \text{ спин}} + p_{B \text{ орб}}$, а $J_A = J_{A \text{ спин}} + J_{A \text{ орб}}$ и $J_B = J_{B \text{ спин}} + J_{B \text{ орб}}$. Итак,

$$g' \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta p_{\text{спин}} + \Delta p_{\text{орб}}}{\Delta J_{\text{спин}} + \Delta J_{\text{орб}}} = \frac{\Delta \tau}{\Delta J},$$

отсюда, очевидно,

$$g'_{\text{эфф}} \frac{e}{2mc} = \frac{x\Delta p_A \pm y\Delta p_B}{x\Delta J_A \pm y\Delta J_B},$$

причем

$$\frac{\Delta p_A}{\Delta J_A} = g'_A; \quad \frac{\Delta p_B}{\Delta J_B} = g'_B,$$

где g'_A и g'_B — гиромангнитные коэффициенты для атомов A и B в данном веществе. Таким образом,

$$g'_{\text{эфф}} \frac{e}{2mc} = \frac{x\Delta p_A \pm y\Delta p_B}{x \frac{\Delta p_A}{g'_A} \pm y \frac{\Delta p_B}{g'_B}} = \frac{x\Delta p_A \pm y\Delta p_B}{\frac{x\Delta p_A}{2 - \epsilon_A} \pm y \frac{\Delta p_B}{2 - \epsilon_B}},$$

причем

$$g'_A = 2 - \epsilon_A,$$

где

$$\epsilon_A = \frac{J_{A \text{ орб}}}{J_{A \text{ спин}}},$$

и соответственно

$$g'_B = 2 - \epsilon_B,$$

где

$$\epsilon_B = \frac{J_{B \text{ орб}}}{J_{B \text{ спин}}},$$

или, пренебрегая членами второго порядка, получаем

$$g' \frac{e}{mc} \approx \frac{2(xp_A + yp_B)[2 - (\epsilon_A + \epsilon_B)]}{xp_A(2 - \epsilon_B) \pm yp_B(2 - \epsilon_A)}. \quad (1.126)$$

На первый взгляд может показаться, что изложенная здесь теория магнетомеханического коэффициента неприменима к магнито-резонансному эффекту Барнетта—Эйнштейна, так как в последнем образец находится в покое и, следовательно, $\Delta J_{\text{реш}} = 0$. Но на самом деле в этом опыте

$$\frac{dJ}{dt} = M,$$

где $M = [\sigma \times H]$.

Принимая во внимание, что

$$\sigma = \gamma J,$$

имеем

$$\frac{d\sigma}{dt} = \gamma \frac{dJ}{dt} = \gamma [\sigma \times H].$$

Если $\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{спин}} + \Delta\sigma_{\text{орб}}$, а $\Delta J = \Delta J_{\text{спин}} + \Delta J_{\text{орб}}$,

то
$$\gamma = \frac{\Delta\sigma_{\text{спин}} + \Delta\sigma_{\text{орб}}}{\Delta J_{\text{спин}} + \Delta J_{\text{орб}}}.$$

Полагая $J_{\text{орб}} = \varepsilon J_{\text{спин}}$, где $\varepsilon \ll 1$, получаем

$$g' = 2 - \varepsilon.$$

Таким образом оказывается, что гиромангнитный опыт Барнетта—Эйнштейна позволяет определить то же самое g' , что и магнетомеханические опыты.

Необходимо подчеркнуть, что опыт Барнетта—Эйнштейна может рассматриваться с позиций классической теории только до тех пор, пока частота переменного поля весьма мала по сравнению с частотой прецессии Лармора $\nu \ll \nu_0$. Наоборот, при $|\nu - \nu_0| \ll \nu_0$ наступают квантовые эффекты, связанные с резонансным поглощением. Если, таким образом, в опыте Барнетта—Эйнштейна постепенно менять частоту, то при $\nu = \nu_0$ должен обнаружиться резонансный максимум.

Обратимся к рассмотрению магнито-резонансных явлений в случае ферро- и антиферромагнетизма. Представим себе установку, схематически совпадающую с только что описанной установкой для наблюдения эффекта Барнетта—Эйнштейна. Образец, намагниченный до насыщения в постоянном внешнем магнитном поле, направленном по оси, подвергается одновременно действию слабого магнитного поля высокой частоты, направленного перпендикулярно к постоянному полю, т. е. например, по оси x . При частоте, совпадающей с частотой прецессии элементарного магнетика в действующем на него поле, наблюдается своеобразное резонансное явление, именуемое ферромагнитным резонансом.

Сущность эффекта ферромагнитного резонанса заключается в избирательном поглощении волн частоты

$$\omega = g \frac{e}{2mc} H',$$

где H' — значение постоянного поля, действующего на магнетики внутри образца. Благодаря саморазмагничивающему действию напряженность поля внутри образца H' может существенным образом отличаться от напряженности внешнего поля H . Если образец имеет форму эллипсоида и размеры его малы по сравнению с глубиной проникновения высокочастотного поля и с длиной его волны в образце, то можно полагать, что поле внутри образца однородно по величине, по направлению и по фазе. В этом предположении несколькими авторами было рассчитано эффективное поле внутри образца H' . Киттель [23] учел как размагничивающее действие образца с коэффициентами N_x , N_y и N_z , так и действие анизотропии строения образца. Для плоскости (001) кубического кристалла

$$H' = \left\{ \left[H_z + (N_x - N_z) \sigma_z + \frac{2K}{\sigma_0} \cos 4\varphi \right] \cdot \left[H_z + (N_y - N_z) \sigma_z + \frac{K_1}{2\sigma_0} (3 + \cos 4\varphi) \right] \right\}^{1/2},$$

где φ — угол между осью z и направлением (100), K_1 — константа анизотропии, σ_0 — намагниченность насыщения. В плоскости (011) того же кристалла

$$H' = \left\{ \left[H_z + (N_x - N_z) \sigma_z + \frac{K}{\sigma_z} (2 - \sin^2 \varphi - 3 \sin^2 2\varphi) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[H_z + (N_y - N_z) \sigma_z + \frac{2K_1}{\sigma_z} \left(1 - 2 \sin^2 \varphi - \frac{3}{8} \sin^2 2\varphi \right) \right] \right\}^{1/2}.$$

Эти выражения справедливы для случая очень сильных полей, когда

$$H_z \gg \frac{K}{\sigma_z}.$$

В случае, если образец имеет форму сферы, то в приведенных выражениях $N_x = N_y = N_z = \frac{4\pi}{3}$. И, следовательно, для сферического образца при малой анизотропии $H' = H_z$. В случае изотропной пластинки при $N_x = N_z = 0$ коэффициент $N_y = 4\pi$, т. е. если H_z и H_x направлены параллельно поверхности, то $H' = (B_z H_z)^{1/2}$, где B_z — индукция в направлении оси z .

Для определения g требуется наблюдать максимум поглощения в зависимости от частоты ν и напряженности поля H_z . В полях около 10^3 э частота этого магнеторезонансного эффекта $\nu_{\text{рез}} \approx 10^9 - 10^{10}$, т. е. она лежит в области сантиметровых радиоволн.

Следует также заметить, что каждый элементарный магнетик находится в условиях ферромагнетизма под действием как внешнего поля H , так и поля анизотропии H_a и внутреннего „молекулярного поля“, которое в квазиклассическом приближении можно принять равным

$$H_i = A\sigma_z.$$

Таким образом, каждый спин обладает добавочной энергией

$$W = M_B(H + H_a + H_i).$$

При $H + H_a < H_i$

$$W \approx M_B H_i = A \sigma_{\infty}.$$

Очевидно, в этом поле спины прецессируют с циклической частотой

$$\omega = g \frac{e}{2mc} H_i = g \frac{e}{2mc} M_B A \sigma_{\infty},$$

т. е. при $T \rightarrow 0$, имея в виду, что $\frac{M_B A \sigma_{\infty}}{2} \approx kT$,

$$\omega = \gamma A \sigma_{\infty} \approx 2\gamma kT. \quad (1.127)$$

Я. Г. Дорфман в 1933 г. указал [30], что, наряду с резонансом в области радиоволн, должно иметь место резонансное поглощение, связанное с молекулярным полем, в области частот $\nu = 10^{12} - 10^{13}$, т. е. в инфракрасных волнах. Более точную теорию этого явления разработали недавно Каплан и Киттель [31].

Выше мы привели теорию Киттеля, формально учитывающую спин-орбитальное взаимодействие при магнетомеханических и гиромангнитных эффектах. В той же работе он рассмотрел и ферромагнитный резонанс. В этом случае

$$\frac{\Delta \sigma}{\Delta J} = g \frac{e}{2mc}.$$

Но из квантового „правила отбора“ следует, что $\Delta J = \hbar$ и в первом приближении, при учете спин-орбитального взаимодействия в кристалле,

$$\Delta J_{\text{спин}} = \hbar, \quad \Delta J_{\text{орб}} = \varepsilon \hbar,$$

откуда

$$\Delta J_{\text{реш}} = -\Delta J_{\text{орб}} = -\varepsilon \hbar,$$

$$g \frac{e}{mc} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta J} \approx \frac{\Delta \sigma_{\text{спин}} + \Delta \sigma_{\text{орб}}}{\Delta J_{\text{реш}} + \Delta J_{\text{орб}} + \Delta J_{\text{спин}}} = \frac{\Delta \sigma_{\text{спин}} + \Delta \sigma_{\text{орб}}}{\Delta J_{\text{спин}}}.$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{\Delta \sigma_{\text{спин}}}{\Delta J_{\text{спин}}} = \gamma_{\text{спин}},$$

а

$$\frac{\Delta \sigma_{\text{орб}}}{\Delta J_{\text{орб}}} = \frac{1}{2} \gamma_{\text{спин}} \quad \text{и} \quad J_{\text{орб}} = \varepsilon J_{\text{спин}},$$

получаем

$$g \approx 2 + \varepsilon. \quad (1.128)$$

Таким образом, Киттель получил важное соотношение

$$g - 2 \cong 2 - g', \quad \text{т. е.} \quad g + g' \cong 4.$$

Если теперь рассмотреть случай (как это было нами сделано выше), когда в кристалле есть два сорта атомов A и B с намагниченностями σ_A и σ_B , то

$$g \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta\sigma_{\text{спин}} + \Delta\sigma_{\text{орб}}}{\Delta J_{\text{спин}}} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta J_{\text{спин}}},$$

$$g \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta(xp_A \pm yp_B)}{\Delta(J_{A \text{ спин}} + \Delta J_{B \text{ спин}})} = \frac{\Delta(xp_A \pm yp_B)}{\Delta\left(\frac{p_A}{g_A} \pm \frac{p_B}{g_B}\right)},$$

откуда

$$g \frac{e}{2mc} \cong \frac{\Delta(xp_A \pm yp_B)}{\Delta\left(\frac{xp_A}{2 + \epsilon_A} \pm \frac{yp_B}{2 + \epsilon_B}\right)} = \frac{2(xp_A \pm yp_B)[2 + (\epsilon_A + \epsilon_B)]}{xp_A(2 + \epsilon_B) \pm yp_B(2 + \epsilon_A)}.$$

В этом случае

$$(g' + g) \frac{e}{2mc} \cong 2(xp_A \pm yp_B) \left\{ \frac{[2 - (\epsilon_A + \epsilon_B)]}{xp_A(2 - \epsilon_B) \pm yp_B(2 - \epsilon_A)} + \frac{[2 + (\epsilon_A + \epsilon_B)]}{xp_A(2 + \epsilon_B) \pm yp_B(2 + \epsilon_A)} \right\}, \quad (\text{I. 129})$$

т. е. в этом сложном случае

$$\frac{e}{2mc} (g' + g) \neq 4. \quad (\text{I. 130})$$

Тсуя [25] и Вангснес [26] рассчитали ферромагнитный резонанс для кристалла, состоящего из двух подрешеток A и B с различными атомами, и получили в первом приближении для g выражение, весьма сходное с вышеприведенным. Более строгую теорию дали недавно Броун и Парк [82].

Мы здесь не рассматриваем процессов резонанса, связанных с колебаниями пограничных слоев между областями самопроизвольной намагниченности, поскольку теория этих явлений еще недостаточно разработана.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ, АТОМЫ И АТОМНЫЕ ЯДРА

ГЛАВА I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 1. Основные методы исследования магнитных свойств изолированных частиц

Составными частями атома являются электроны и атомное ядро, построенное, в свою очередь, из так называемых нуклонов — протонов и нейтронов. Однако мир субатомных частиц отнюдь не исчерпывается электронами, протонами и нейтронами. При определенных условиях в атомах возникают позитроны, нейтрино и мезоны различных видов.

Известно, что „элементарная“ частица с механическим моментом количества движения — „спином“ $q_j = \hbar \sqrt{j(j+1)}$, отличным от нуля, обладает собственным магнитным моментом $p_j = \gamma_j q_j$.

Важное значение в экспериментах имеет максимальная проекция магнитного момента на направление магнитного поля

$$p_{jH_{\max}} = \gamma_j j.$$

В настоящее время можно считать установленными значения j и $p_{jH_{\max}}$ для субатомных частиц, приведенные в табл. 3 [33].

Так как для магнитных моментов не существует закона сохранения, то, во-первых, при всех процессах взаимодействия частиц друг с другом и с атомами нельзя написать уравнения баланса магнитных моментов, и во-вторых, собственный магнитный момент одной и той же частицы может принимать различные значения в зависимости от характера и энергии связи данной частицы с другими частицами. Естественно ожидать, что чем больше энергия связи $W_{\text{св}}$ частицы с другими частицами или с атомом по сравнению с собственной энергией самой частицы $W_0 = m_0 c^2$ (где m_0 — масса покоя частицы, а c — скорость света в вакууме), тем сильнее отличается магнитный момент p связанной частицы от ее момента в изолированном, т. е. свободном, состоянии p_0 .

Таблица 3

Название частицы	Заряд частицы в ед. C/SE	Квантовое число j	$p_{jH_{\max}}$
Электрон	$-4,802 \cdot 10^{-10}$	$\frac{1}{2}$	$1,00119 M_B$
Позитрон	$+4,8 \cdot 10^{-10}$	$\frac{1}{2}$	$1,00119 M_B (?)$
Протон	$+4,802 \cdot 10^{-10}$	$\frac{1}{2}$	$+2,7925 M_B$
Нейтрон	0	$\frac{1}{2}$	$-1,913 M_B$
Нейтрино	0	0	$< \frac{1}{10\,000} M_B$
$\mu \pm$ мезон	$\pm 4,8 \cdot 10^{-10}$	$\frac{1}{2}$	(?)
$\pi \pm$ мезон	$\pm 4,8 \cdot 10^{-10}$	0	?

Из этих соображений следует, что магнитный момент p_0 может быть изучен не только на частицах в изолированном состоянии, но и на связанных частицах, однако лишь при условии, что энергия связи $W_{\text{св}}$ мала по сравнению с $W_0 = m_0 c^2$.

Рассмотрим основные методы определения магнитных моментов изолированных субатомных частиц и изолированных атомов: 1) метод непосредственного измерения p_0 и 2) метод измерения p_0 через посредство коэффициента γ , если квантовое число j известно.

Первый метод применяется сравнительно редко из-за своей невысокой точности и чувствительности и фактически лишь для принципиальной проверки второго метода. Принципы первого метода заключаются в следующем.

Узкий пучок частиц, летящих параллельно оси z , подвергается на некотором участке пути, равном l , действию магнитного поля H , направленного перпендикулярно к пучку, например по оси x , и обладающего градиентом вдоль той же оси x (рис. 16). В таком случае в конце участка пути l пучок частиц оказывается отклоненным от своей первоначальной траектории на величину d :

$$d = \frac{1}{4} \frac{p_0 \cos(\mathbf{v}_x, \mathbf{H})}{E_x} \cdot \frac{dH}{dx} l^2, \quad (\text{II. 1})$$

где p_0 — постоянный магнитный момент частицы, E_x — кинетическая энергия частицы, v_x — скорость, приобретенная частицей вдоль оси x , $\frac{dH}{dx}$ — градиент магнитного поля.

Если прибор, измеряющий величину отклонения пучка расположен на расстоянии l_1 за „концом“ поля, то

$$d = \frac{1}{4} \frac{p_0 \cos(\mathbf{v}_x, \mathbf{H})}{E_x} \cdot \frac{dH}{dx} (l^2 + 2ll_1). \quad (\text{II. 2})$$

Пучок летящих частиц расщепляется в магнитном поле на отдельные пучки по числу проекций магнитного момента атома на направление поля. Если механический момент количества движения частицы $q_j = \hbar \sqrt{j(j+1)}$, то в магнитном поле H возникают проекции магнитного момента, равные $\gamma j \hbar$, $\gamma(j-1)\hbar$, $\gamma(j-2)\hbar$, ... — $\gamma(j-2)\hbar$, — $\gamma(j-1)\hbar$, — $\gamma j \hbar$, т. е. всего $(2j+1)$ проекций $p_H = p_0 \cos(\mathbf{v}_x, \mathbf{H})$ магнитного момента. Пучок частиц расщепляется, следовательно, на $(2j+1)$ пучков. Отклонение каждого из этих пучков в неоднородном магнитном поле пропорционально соответствующей проекции p_H магнитного момента.

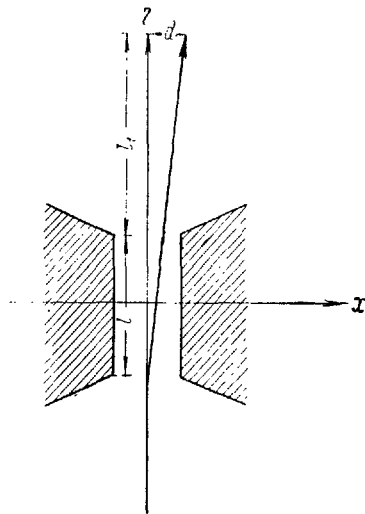


Рис. 16. Отклонение молекулярного пучка в неоднородном магнитном поле.

Необходимо подчеркнуть, что этот метод применим исключительно к незаряженным частицам. Если частицы обладают электрическим зарядом, то под действием магнитного поля они испытывают отклонение от своей первоначальной траектории в плоскости ZY . Это отклонение не зависит от p_0 , но пропорционально заряду частицы. Подробный теоретический анализ показывает, что наложение этого электродинамического эффекта на ранее описанный магнитный эффект вносит неточность в численное измерение, равную величине самого момента. Эта неточность остается и в том случае, если в процессе опыта электродинамическое отклонение компенсируется каким-либо способом.

На основе этого метода удастся косвенным путем определить магнитные моменты составных частиц атома, например ядра или электрона.

Второй метод оказался чрезвычайно плодотворным в тех случаях, когда значения j для субатомных частиц и для атомов могут быть определены из других данных достаточно надежно. В этом методе любые частицы подвергаются воздействию радиочастотного поля, вызывающего переориентировку спина. Коэффициент γ может быть измерен из наблюдения изменений ориентации частицы в поле H при избирательном испускании или поглощении электромагнитного излучения соответствующей частоты $\nu = \nu_0 = \frac{\gamma H}{2\pi}$. Фактически этот

метод оказался наиболее пригодным для точного определения магнитных моментов как субатомных частиц, так и изолированных атомов.

Различные методы наблюдения переориентации частиц применяются в зависимости от их специфических свойств. К этому вопросу мы вернемся ниже.

§ 2. Магнитные моменты легких частиц

Электрон. Определение спинового магнитного момента совершенно свободного электрона (в изолированном состоянии) пока не удалось осуществить. Из „соотношения неопределенностей“ квантовой механики следует, как показал Н. Бор, что спиновый магнитный момент, будучи чисто квантовым явлением, не может быть определен посредством опытов, в которых траектория электрона интерпретируется с точки зрения классической механики, т. е. опытов, в которых требуется строго проследить траекторию электрона. Магнитный момент связанного электрона измерен с весьма большой точностью на атомах щелочных металлов, обладающих одним валентным электроном. Из спектроскопии известно, что магнитный момент атомов водорода и щелочных металлов обусловлен почти исключительно собственным моментом валентного электрона. Метод измерения заключается в следующем (рис. 17).

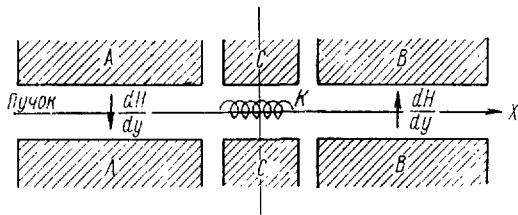


Рис. 17. Схема установки для измерения магнитного момента электронов, связанных в атоме

Пучок летящих вдоль оси x атомов пропускается последовательно через два одинаковых по величине неоднородных магнитных поля (магниты A и B), направленных вдоль оси y навстречу друг другу. Вызываемые ими отклонения равны по величине и противоположны по направлению и компенсируются взаимно. Поэтому атомный пучок, прошедший через оба поля, фактически не отклоняется. Если в пространстве между указанными двумя полями подвергнуть атомный пучок (при наличии постоянного и однородного поля H_0) воздействию

электромагнитного поля излучения частоты $\nu = \frac{\gamma H_0}{h}$ (магнит C и катушка K), то, в соответствии со сказанным в разд. I, гл. I, происходит переориентация атомов по отношению к полю H_0 , и компенсация отклонений нарушается. Новейшие опыты показывают, что для электрона $\gamma = 2,00238$, а, значит, при $j = \frac{1}{2}$ проекция момента электрона равна $p_{sH} = 1,00119 \pm 0,00005$.

Таким образом, в противоположность прежним представлениям магнитный момент электрона оказался несколько больше $1M_B$. Замечательно, что это расхождение находится в полном количественном согласии с современной теорией электромагнитного поля. Теория эта предполагает, что при отсутствии поля „вакуум“ взаимодействует с магнитным моментом электрона. Превышение магнитным моментом электрона значения $1M_B$ служит опытным доказательством того, что так называемый „вакуум“ не является вовсе пустотой, но обладает определенными, хотя и слабыми магнитными свойствами, вследствие чего

$$\mu_{eH} = \gamma_e \frac{1}{2} M_B,$$

где

$$\gamma_e = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 2,973 \frac{\alpha^2}{\pi^2} \right) = 2 (1,0011454),$$

причем

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137,036}.$$

Поскольку энергия связи электрона в атоме порядка $0,001\%$ от его собственной энергии, то момент электрона, найденный в атоме, может быть отождествлен примерно с точностью до $0,001\%$ с моментом изолированного электрона.

В настоящее время предпринимаются попытки измерения γ_e у совершенно свободных электронов в вакууме [35]. Сущность этих опытов сводится к возможно более прецизионному сравнению частоты спиновой прецессии электронов $\omega_{\text{спин}}$ с частотой орбитального движения электрона $\omega_{\text{орб}}$ в одном и том же постоянном магнитном поле H . Трудность этих опытов состоит в том, что однозначный результат может быть получен лишь при очень малых скоростях электронов (тогда отпадает необходимость в релятивистских поправках, осложняющих результат). Необходимо, чтобы магнитная энергия электрона в поле H , равная $\mu_e H$, была сравнима с его кинетической энергией, приобретенной в электрическом поле.

При $H = 1,6 \cdot 10^3$ э

$$\mu_e H = 10^{-20} \cdot 1,6 \cdot 10^3 = 1,6 \cdot 10^{-17} \text{ эрг} = \frac{1,6 \cdot 10^{-17}}{1,6 \cdot 10^{-12}} \cong 10^{-5} \text{ эв.}$$

Позитрон. Поскольку метода измерения магнитного момента заряженной частицы в изолированном состоянии пока не найдено, а позитрон не входит в состав атомов, то измерить магнитный момент позитрона до сих пор не удалось. На основании теоретических соображений позитрону приписывается магнитный момент, примерно равный моменту электрона.

В последнее время это предположение в известной мере подтвердилось при исследовании спектра „позитрония“. Поправка к моменту, связанная с „нулевыми“ флуктуациями вакуума, у позитрона, видимо, вдвое меньше, чем у электрона [36].

§ 3. Магнитные моменты нуклонов

Протон. Магнитный момент протона мог быть до сих пор измерен лишь в связанном состоянии, в атомах и молекулах водорода, так как изолированный протон обладает зарядом, взаимодействие которого с магнитным полем сильнее, чем взаимодействие магнитного момента протона с полем. Поскольку масса покоя m_0 нуклонов примерно в 2000 раз больше массы покоя электрона, магнитный момент протона может быть измерен или в молекулах водорода или в соединениях, содержащих водород, так как энергия связи атома водорода в них сравнительно мала.

Таким образом, была измерена максимальная проекция на направление поля магнитного момента протона $p_{\pi\pi\max}$ в молекулах водорода в точности тем же методом, что и момент электрона p_e (см. § 1). Кроме того, $p_{\pi\pi\max}$ была определена по избирательному поглощению излучения частоты $\gamma_0 = \frac{\gamma_{\pi} H_0}{2\pi}$ при воздействии магнитного поля H_0 на различные вещества, содержащие в себе атомы водорода (H_2O , парафин и т. п.). Мы не будем здесь входить в технические подробности этих методов измерения γ_{π} , описанных в [36].

На основании наиболее прецизионных измерений [40]

$$\gamma_{\pi} = 5,58510$$

и при

$$j_{\pi} = \frac{1}{2}$$

$$p_{\pi\pi\max} = 2,79255 \pm 0,00010 \text{ ядерного магнетона.}$$

Следует заметить, что точность измерения γ_{π} зависит от точности определения внешнего поля H . Между тем при исследовании момента протона в связанном состоянии к внешнему полю добавляется магнитное поле окружающих электронов. Оно вносит погрешность порядка 10^{-4} ядерного магнетона.

Нейтрон. Исследование собственного магнитного момента нейтрона не может быть осуществлено иначе, как на изолированных, т. е. свободных, нейтронах, так как энергия связи нейтрона в любом атоме (ядре) весьма велика. С другой стороны, нейтроны в изолированном состоянии могут быть получены лишь в виде сравнительно быстрых потоков (пучков). Наиболее медленные нейтроны в такого рода пучках обладают тепловыми скоростями. Замедленные, так называемые „тепловые“ нейтроны получают исключительно в результате рассеяния быстрых нейтронов в парафине, воде и т. п. Рассеянные нейтроны не дают резко очерченных узких пучков, необходимых для обычного метода переориентировки частиц в радиочастотном поле. Поэтому указанный метод был видоизменен для применения его к широким и диффузным пучкам нейтронов.

Для этой цели используется [86] тот опытный факт, что нейтроны при прохождении через ферромагнитную пластинку взаимодействуют с атомными магнитными полями. Поэтому пучок различно ориентированных нейтронов, проходя через ферромагнитную пластинку, рассеивается по-разному. Таким образом, пропускная способность пластинки для нейтронов зависит от того, как ориентированы моменты летящих нейтронов по отношению к направлению намагниченности в ферромагнетике. Представим себе (рис. 18), что нейтронный пучок проходит сначала через первую намагниченную до насыщения пластинку *A*, а затем через вторую такую же пластинку *B*, причем обе пластинки намагничены параллельно друг другу. Вышедший из пла-

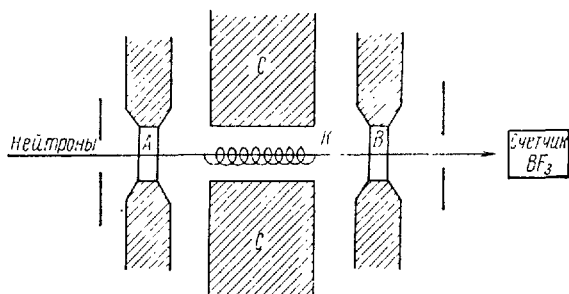


Рис. 18. Схема установки для измерения магнитного момента нейтрона.

стинки *A* пучок „поляризован“, т. е. прошедшие через пластинку нейтроны ориентированы параллельно намагниченности в пластинке. Если в пространстве между пластинками *A* и *B* пучок проходит через катушку *K*, расположенную между полюсами электромагнита *C*, создающего поле *H*, и подвергается действию высокочастотного магнитного поля частоты ν_0 , то часть нейтронов переориентируется, и степень его „поляризации“ уменьшается. Это отражается на пропускной способности второй пластинки в отношении пучка нейтронов. Изменение пропускной способности может быть обнаружено по изменению интенсивности пучка после прохождения его через пластинку *B*. Эффект уменьшения интенсивности оказывается наибольшим, когда частота излучения равна

$$\nu_0 = \frac{\gamma_n H}{2\pi}.$$

Наиболее прецизионные измерения магнитного момента нейтрона привели к следующим данным:

$$\gamma_n = -3,82560 \pm 0,00009,$$

$$j = \frac{1}{2},$$

$$\mu_{nH_{\max}} = -1,91280 \pm 0,00009 \text{ ядерного магнетона.}$$

Знак минус означает, что вектор магнитного момента $\mathbf{p}$ нейтрона направлен противоположно вектору его механического момента $\mathbf{q}$.

Что касается магнитных моментов остальных субатомных частиц: нейтрино и мезонов, то до сих пор о них нет данных.

Иными словами, в настоящее время мы имеем точные сведения о магнитных моментах как раз тех частиц, которые входят в состав атомов, а именно: электрона, протона и нейтрона.

Необходимо помнить, что речь шла до сих пор лишь о собственном магнитном моменте p_0 этих частиц. Между тем, как указывалось выше, наряду с собственным моментом любая частица может обладать наведенным моментом, возникшим под действием внешнего магнитного поля.

Эти наведенные моменты имеют двоякое происхождение.

Во-первых, в присутствии внешнего магнитного поля H в частице обязательно возникает диамагнитный момент $p_{\text{диа}}$, ориентированный навстречу полю H . Этот момент пропорционален квадрату радиуса r частицы и равен

$$p_{\text{диа}} = -HD'r^2.$$

Расчет показывает, что для элементарных частиц $p_{\text{диа}}$ должен быть очень мал по сравнению с p_0 благодаря малости r ($r \leq 10^{-12}$ см), т. е. $p_{\text{диа}} \ll p_0$.

Тем более он мал для протона вследствие малости отношения заряда к массе.

Во-вторых, если частица может наряду с нормальным состоянием существовать в возбужденном состоянии с большим собственным моментом, то под влиянием внешнего поля происходит поляризация. Этот поляризационный момент

$$p = \chi H$$

должен быть, однако, равен нулю для частицы, обладающей шаровой симметрией.

Мы видели (разд. I, гл. I), что в квантовой теории наряду с магнетонам Бора

$$M_B = \frac{1}{2} \gamma_e \hbar = 0,9273 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/гс},$$

соответствующим собственному моменту электрона, вычисляется также ядерный магнетон

$$\mu_B = \frac{1}{2} \frac{1}{1836,5} \gamma_p \hbar = 5,049 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/гс}.$$

В основу расчета ядерного магнетона положено предположение, что этот момент соответствует собственному моменту частицы, обладающей численно тем же зарядом, что и электрон, но с массой в 1836,5 раза большей. Это предположение относилось прежде всего к протону, предполагалось, что момент протона равен $1\mu_B$. Однако экспериментальное значение магнитного момента протона полностью

противоречит этой гипотезе, ибо $p_{\pi H \max} = 2,79255 \pm 0,00010 \mu_B$. Значит, нельзя рассматривать протон „просто“ как неизменяющуюся частицу, отличающуюся от электрона лишь знаком заряда и массой.

Далее, как мы видим, эксперимент обнаружил, что у нейтрона, т. е. элементарной нейтральной частицы, имеется магнитный момент. Но со времен Ампера известно, что магнитное поле может возникнуть исключительно в результате движения электрически заряженных тел. Значит, перед нами возникает дилемма: либо нейтрон не элементарная частица, что противоречит всем прочим опытным фактам, либо нельзя рассматривать нейтрон „просто“ как неизменяющуюся частицу, отличающуюся от протона лишь отсутствием заряда и массой.

По современным представлениям предполагается, что протон и нейтрон виртуально превращаются по следующей схеме:

$${}_1H^1 \rightarrow {}_0p_0^1 + \pi^+,$$

$${}_0p_0^1 \rightarrow {}_1H^1 + \pi,$$

где ${}_1H^1$ — протон, ${}_0p_0^1$ — нейтрон; ${}_1H_0^1$ и ${}_0p_0^1$ — особые идеализированные состояния протона и нейтрона, называемые соответственно „голым“ протоном и „голым“ нейтроном; π^+ и π^- — мезоны. Таким образом, протон превращается в „голый“ нейтрон, окруженный π^+ -мезонным облаком, а нейтрон превращается в „голый“ нейтрон, окруженный π^- -мезонным облаком. Предполагается, что „голый“ нейтрон ${}_0p_0^1$ совершенно лишен магнитного момента, т. е. $p_{n_0} = 0$, а „голому“ протону приписывается магнитный момент $p_{p_0} = 1\mu_B$.

Следовательно, магнитный момент обычного протона обусловлен только тем, что протон в течение некоторого времени может находиться в состоянии ${}_0p_0^1 + \pi^+$.

Поскольку момент протона p_p обусловлен только действием π^+ -мезонного облака, то, считая приближенно, $p_p \simeq 2,8\mu_B$, $p_n \simeq -1,9\mu_B$

$$p_p = p_{\pi^+} \simeq 2,8\mu_B.$$

Момент нейтрона обусловлен сложением действия π^- -мезонного облака и собственного момента „голового“ протона ${}_1H_0^1$. Таким образом,

$$p_n = p_{p_0} + p_{\pi^-} \simeq 1\mu_B - 2,8\mu_B \simeq -1,9\mu_B.$$

Можно полагать, что оба $\pi^\pm$ -мезонных облака должны давать одинаковые по абсолютному значению магнитные моменты. Разность

$$|p_p| - |p_n| = 0,9\mu_B,$$

т. е. она действительно приближенно равна моменту простого протона $p_{p_0} = 1\mu_B$.

Таким образом, грубо приближенно можно себе представить, что у нейтрона в состоянии $({}_1^1H_0 + \pi^-)$ магнитные моменты „голового“ протона и π^- -мезонного облака направлены взаимно антипараллельно.

Однако в данное время нельзя считать теорию магнитных моментов протона и нейтрона твердо установленной и законченной, так как расчет моментов по этой теории наталкивается на очень большие трудности.

Как бы ни развилась теория элементарных частиц в дальнейшем, можно считать, повидимому, бесспорным, что магнитные моменты изолированного протона или нейтрона являются не „застывшим“ свойством неизменных частиц, а результатом виртуального динамического равновесия.

Из этого обстоятельства вытекает важное принципиальное следствие, что, будучи связаны в ядре, протон или нейтрон могут обладать магнитными моментами, отличными от моментов свободных нуклонов.

ГЛАВА II

ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ АТОМОВ

§ 1. Метод экспериментального исследования магнитных свойств электронных оболочек атома

Исследование строения и свойств электронных оболочек изолированных атомов осуществляется главным образом посредством изучения спектров.

Метод отклонения атомного пучка в неоднородном магнитном поле (метод непосредственного измерения p) [16], предложенный Н. Н. Семеновым и П. Л. Капицей и одновременно и независимо от них Штерном и Герлахом, был осуществлен последними главным образом для проверки спектроскопических данных. Принцип метода изложен нами на стр. 82. Этот метод был несколько усовершенствован рядом исследователей и применен к изучению моментов электронных оболочек H, Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Ti, Bi. В этих опытах спектроскопические данные подтвердились.

Следует, однако, заметить, что метод отклонения пучка не дает достаточно прецизионных значений момента p , так как определение p сводится к измерению длины отклонений, имеющих значительный разброс главным образом вследствие разброса скоростей атомов в пучке. Поэтому применение этого весьма сложного метода в такой форме оказалось нецелесообразным.

В дальнейшем для действительно прецизионного измерения магнитного момента электронных оболочек некоторых атомов (H, D, Na, G, In) был успешно применен метод магнитного резонанса на атомных пучках (описанный нами на стр. 83 метод определения γ или g , где $\gamma = g \frac{e}{m_0 c}$).

С помощью этого метода удалось, например, показать, что коэффициент γ_s для электрона, связанного в оболочке атома, отличается от 2 и равен

$$\gamma_s = 2,00238,$$

о чем уже указывалось выше при рассмотрении момента изолированного электрона.

Наиболее широкое применение в области изучения магнитных моментов электронных оболочек атомов получил спектроскопический метод, принцип которого заключается в следующем.

Для определения $p_{\alpha J} = \gamma_{\alpha J} \hbar \sqrt{J(J+1)}$ требуется найти численные значения γ_{α} и J данного атома. Поскольку нас интересует атом в его нормальном (т. е. невозбужденном) состоянии, то требуется определить соответственно $\gamma_{\alpha J}$ и J для этого нормального состояния.

Спектроскопическим путем это может быть осуществлено лишь в результате детального исследования спектра данного неионизованного атома и особенно в результате изучения расщепления линий этого спектра в магнитном поле (эффект Зеемана). Не входя в подробности спектроскопического метода, описание которого читатель найдет в специальных курсах и монографиях по спектроскопии, отметим лишь его принципиальную схему.

Исследование всей совокупности спектральных линий, испускаемых данным неионизованным атомом (так называемый „дуговой спектр“), дает возможность определить нормальный энергетический уровень атома и установить значение квантового числа L невозбужденного атома (см. разд. I, гл. I, § 2). Исследование эффекта Зеемана, т. е. расщепления спектральных линий в магнитном поле, позволяет установить максимальную „мультиплетность“ спектра данного состояния атома, т. е. квантовое число S . Далее, сравнение между собою энергетических подуровней, соответствующих нормальному состоянию атома, позволяет определить наименьший подуровень атома и его квантовое число суммарного момента количества движения J . На основании найденных таким образом значений L , S и J может быть вычислен коэффициент

$$\gamma_J = \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \gamma_{\alpha}.$$

Фактически пользуются таблицами множителя $\gamma_{\alpha J}$, заранее вычисленными для различных известных значений L , S , J . Обычно данное квантовое состояние атома обозначается символом вида nL_J . При этом квантовое число L характеризуется следующим образом:

Квантовое число L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Обозначается буквой	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	и т. д.

Квантовое число n характеризуется через квантовое число S :

S	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	
n	1	2	3	4	5	и т. д.

Иными словами, $n = 2S + 1$.

Квантовое число J обозначается индексом справа внизу. Например, символ ${}^4F_{\frac{9}{2}}$ означает, что в данном состоянии атом характеризуется следующими квантовыми числами:

$$n = 4, S = \frac{3}{2}, L = 3, J = \frac{9}{2}.$$

Для этого состояния $\gamma_J = \frac{4}{3} \gamma_s$. Таким образом,

$$p_{\text{эфф. э. } J} = \frac{2\gamma_J}{\gamma_s} \sqrt{J(J+1)} = 6,68 M_B$$

или

$$p_{\text{эфф. э. } J} = g_J \sqrt{J(J+1)}.$$

§ 2. Магнитные моменты и строение электронных оболочек атомов

Исследование показало, что строение электронных оболочек непосредственно отражает периодический закон Д. И. Менделеева. Постепенное заполнение электронных оболочек и соответствующие

вычисленные значения $g_J \cdot J = \frac{p_{JH_{\max}}}{M_B}$ приведены в табл. 4. На рис. 19 показан ход значений $p_{JH_{\max}}$ в магнетонах Бора в зависимости от атомного номера Z .

В табл. 4 орбиты обозначены символами $1s, 2s, 3p, \dots$ и т. д., где цифры 1, 2, 3 обозначают главные квантовые числа n , а буквы s, p, d, f соответствуют азимутальным квантовым числам $l = 1, 2, 3, 4$. При каждом элементе указано число электронов в состояниях с данным n и l . В четвертом столбце справа символически особо отмечены электроны, создающие магнитный момент. Цифра справа наверху обозначает число электронов в состояниях данного типа (например, $3d^5$ обозначает 5 электронов в состоянии типа $3d$).

Образование электронных оболочек атома в центральном поле его ядра подчиняется следующим закономерностям:

1. Число z_n электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом n , не может превосходить $2n^2$. Таким образом,

n	1	2	3	4	5	6
Максимальное z_n	2	8	18	32	50	72

2. Число электронов z_{nl} с одинаковыми n и l не может превосходить $2(2l+1)$. В табл. 5 приведены максимальные значения z_{nl} .

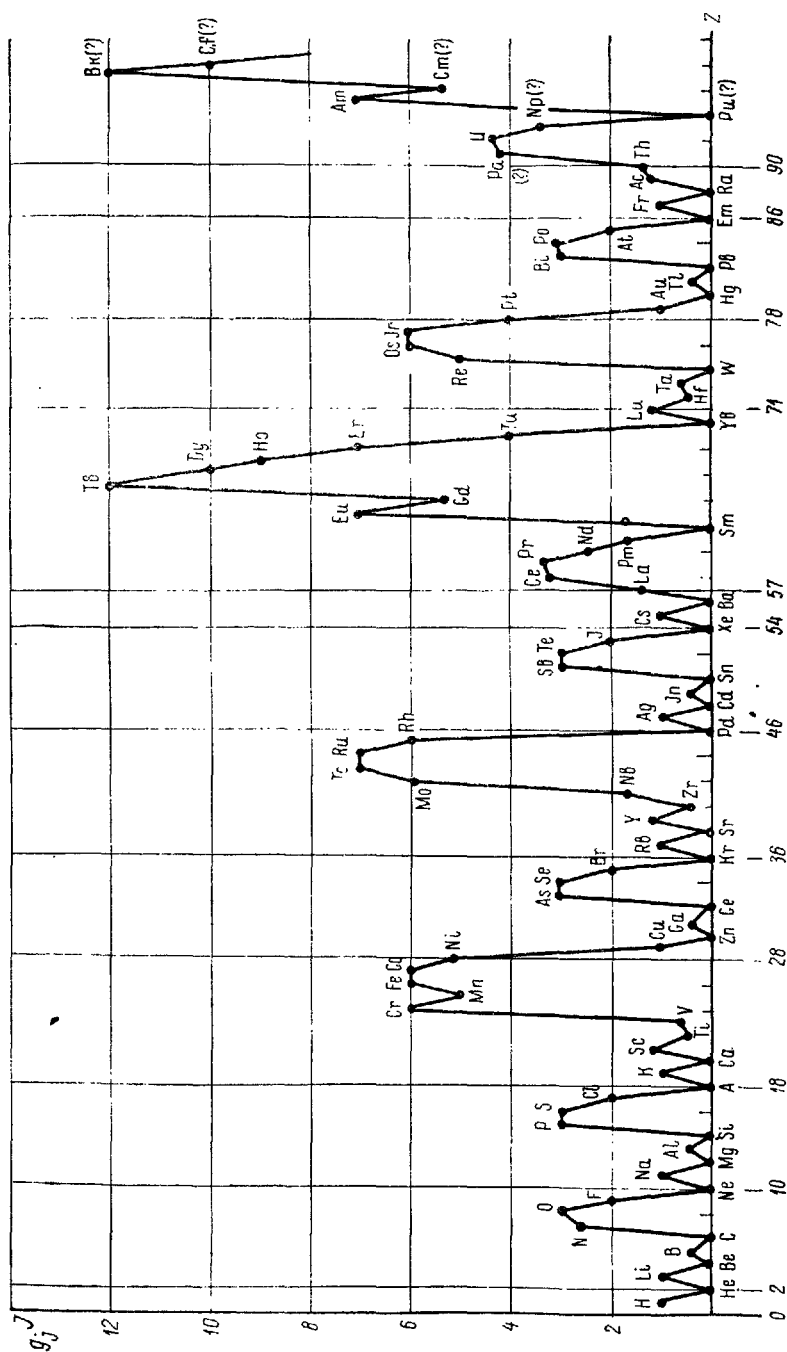


Рис. 19. Магнитные моменты и строение электронных оболочек атомов.

Строение электронных оболочек атомов

Z	Эле- мент	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
1	H	1									
2	He	2									
3	Li	2	1								
4	Be	2	2								
5	B	2	2	1							
6	C	2	2	2							
7	N	2	2	3							
8	O	2	2	4							
9	F	2	2	5							
10	Ne	2	2	6							
11	Na	2	2	6	1						
12	Mg	2	2	6	2						
13	Al	2	2	6	2	1					
14	Si	2	2	6	2	2					
15	P	2	2	6	2	3					
16	S	2	2	6	2	4					
17	Cl	2	2	6	2	5					
18	A	2	2	6	2	6					

Таблица 1

и их магнитные моменты [34, 37, 1]

$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$6s$	$6p$	$6d$	$7s$	Орбиты опред. момент	Спек- тральный символ	g_J	$g_J \cdot J$ в магне- тонах Бора
								$1s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$ $1S_0$	2 0	1 0
								$2s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$ $1S_0$	2 0	1 0
								$2p^1$	$2P_{\frac{1}{2}}$ $3P_0$	$2/3$ 0	$1/3$ 0
								$2p^3$	$4P_{\frac{3}{2}}$ $3P_2$	$26/15$ $3/2$	2,6 3
								$2p^5$	$2P_{\frac{3}{2}}$ $1S_0$	$4/3$ 0	2 0
								$3s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$ $1S_0$	2 0	1 0
								$3p^1$	$2P_{\frac{1}{2}}$ $3P_0$	$2/3$ 0	$1/3$ 0
								$3p^3$	$4S_{\frac{3}{2}}$ $3P_2$	2 $3/2$	3 3
								$3p^5$	$2P_{\frac{3}{2}}$ $1S_0$	$4/3$ 0	2 0

<i>Z</i>	Эле- мент	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	2 <i>p</i>	3 <i>s</i>	3 <i>p</i>	3 <i>d</i>	4 <i>s</i>	4 <i>p</i>	4 <i>d</i>	4 <i>f</i>
19	K	2	2	6	2	6		1			
20	Ca	2	2	6	2	6		2			
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2			
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2			
23	V	2	2	6	2	6	3	2			
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1			
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2			
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2			
27	Co	2	2	6	2	6	7	2			
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2			
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1			
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2			
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2		
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3		
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4		
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5		
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		

Продолжение

5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Орбиты опред. момент	Спек- тральный символ	g_J	$g_J \cdot J$ в магне- тонах Бора
								$4s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
								—	$1S_0$	0	0
								$3d^1$	$2D_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{5}$	1,2
								$3d^2$	$3F_2$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$
								$3d^3$	$4F_{\frac{3}{2}}$	$\frac{2}{5}$	0,6
								$3d^5 4s^1$	$7S_3$	2	6
								$3d^5$	$6S_{\frac{5}{2}}$	2	5
								$3d^6$	$5D_4$	$\frac{3}{2}$	6
								$3d^7$	$4F_{\frac{9}{2}}$	$\frac{4}{3}$	6
								$3d^8$	$3F_4$	$\frac{5}{4}$	5
								$4s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
								—	$1S_0$	0	0
								$4p^1$	$2P_{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
									$3P_0$	0	0
								$4p^3$	$4S_{\frac{3}{2}}$	2	3
								$4p^4$	$3P_2$	$\frac{3}{2}$	3
								$4p^5$	$2P_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{3}$	2
									$1S_0$	0	0

Z	Эле- мент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6		
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6	
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
53	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1

Продолжение

5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Орбиты опред. момент	Спек- тральный символ	g_J	$g_J \cdot J$ в магне- тонах Бора
1								$5s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
2								—	$1S_0$	0	0
2								$4d^1$	$2D_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{5}$	1,2
2								$4d^2$	$3F_2$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
1								$4d^4 5s^1$	$6D_{\frac{1}{2}}$	$\frac{10}{3}$	$\frac{5}{3}$
1								$4d^5 5s^1$	$7S_3$	2	6
1								$4d^6 5s^1$	$6D_{\frac{9}{2}}$	$\frac{14}{9}$	7
1								$4d^7 5s^1$	$5F_5$	$\frac{7}{5}$	7
1								$4d^8 5s^1$	$4F_{\frac{9}{2}}$	$\frac{4}{3}$	6
1								—	$1S_0$	0	0
1								$5s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
2								—	$1S_0$	0	0
2	1							$5p^1$	$2P_{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
2	2							—	$3P_0$	0	0
2	3							$5p^3$	$4S_{\frac{3}{2}}$	2	3
2	4							$5p^4$	$3P_2$	$\frac{3}{2}$	3
2	5							$5p^5$	$2P_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{3}$	2
2	6							—	$1S_0$	0	0
2	6			1				$6s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
2	6			2				—	$1S_0$	0	0
2	6	1		2				$5d^1$	$2D_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{5}$	1,2

Z	Эле- мент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14

Продолжение

5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Орбиты опред. момент	Спек- тральный символ	g_J	$g_J \cdot J$ в магне- тонах Бора
2	6			2				$4f^2$	3H_4	$4/5$	3,2
2	6			2				$4f^3$	$^4I_{9/2}$	$8/11$	3,29
2	6			2				$4f^4$	5I_4	$3/5$	2,4
2	6			2				$4f^5$	$^6H_{5/2}$	$24/35$	1,72
2	6			2				$4f^6$	7F_0	0	0
2	6			2				$4f^7$	$^8S_{7/2}$	2	7
2	6	1		2				$4f^7 5d^1$	9D_2	$8/3$	5,35
2	6	1		2				$4f^8 5d^1$	$^8H_{17/2}$	$24/17$	12
2	6			2				$4f^{10}$	5I_8	$10/8$	10
2	6			2				$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	$18/15$	9
2	6			2				$4f^{12}$	3H_6	$7/6$	7
2	6			2				$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	$8/7$	4
2	6			2				$4f^{14}$	1S_0	0	0
2	6	1		2				$4f^{14} 5d$	$^2D_{3/2}$	$4/5$	1,2
2	6	2		2				$5d^2$	3F_2	$2/3$	$1/3$
2	6	3		2				$5d^3$	$^4F_{3/2}$	$2/5$	0,6
2	6	4		2				—	5D_0	0	0
2	6	5		2				$5d^5$	$^6\gamma_{5/2}$	2	5
2	6	6		2				$5d^6$	5D_4	$3/2$	6
2	6	7		2				$5d^7$	$^4F_{9/2}$	$4/3$	6
2	6	9		1				$5d^9 6s^1$	3D_3	$4/3$	1

Z	Эле- мент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
86	Em	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14

Продолжение

5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Орбиты опред. момент	Спек- тральный символ	g_J	$g_J \cdot J$ в магне- тонах Бора
2	6	10		1				$6s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
2	6	10		2				$6p^1$	$1S_0$	0	0
2	6	10		2	1			$6p^2$	$2P_{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
2	6	10		2	2			—	$3P_0$	0	0
2	6	10		2	3			$6p^3$	$4S_{\frac{3}{2}}$	2	3
2	6	10		2	4			$6p^4$	$3P_2$	$\frac{3}{2}$	3
2	6	10		2	5			$6p^5$	$2P_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{3}$	2
2	6	10		2	6			—	$1S_0$	0	0
2	6	10		2	6		1	$7s^1$	$2S_{\frac{1}{2}}$	2	1
2	6	10		2	6		2	—	$1S_0$	0	0
2	6	10		2	6	1	2	$6d^1$	$2D_{\frac{3}{2}}$	$\frac{4}{5}$	1,2
2	6	10		2	6	2	2	$6d^2$	$3F_2$	$\frac{2}{5}$	$\frac{4}{3}$
2	6	10	2	2	6	1	2	$5f^2 6d^1$	$4K_{\frac{11}{2}}$	$\frac{10}{13}$	4,23
2	6	10	3	2	6	1	2	$5f^3 6d^1$	$5L_6$	$\frac{5}{7}$	4,28
2	6	10	4	2	6	1	2	$5f^4 6d^1$	$6L_{\frac{11}{2}}$	$\frac{8}{13}$	3,24
2	6	10	6	2	6		2	$5f^6$	$7F_0$	0	0
2	6	10	7	2	6		2	$5f^7$	$8S_{\frac{7}{2}}$	2	7
2	6	10	7	2	6	1	2	$5f^7 6d^1$	$9D_2$	$\frac{8}{3}$	5,33
2	6	10	8	2	6	1	2	$5f^8 6d^1$	$8H_{\frac{17}{2}}$	$\frac{24}{17}$	12
2	6	10	10	2	6		2	$5f^{10}$	$5I_8$	$\frac{10}{8}$	10

Таблица 5

Максимальные значения z_{nl}

$n \backslash l$	0	1	2	3	4	5	6
1	2						
2	2	6					
3	2	6	10				
4	2	6	10	14			
5	2	6	10	14	18		
6	2	6	10	14	18	22	
7	2	6	10	14	18	22	26

Оболочки и орбиты, имеющие $z_{nl} = z_{nl_{\max}}$, являются, таким образом, „укомплектованными“, т. е. замкнутыми. Рассмотрение квантовых чисел J и проекций $p_{H_{\max}}$ магнитных моментов показывает, что у всех замкнутых оболочек и замкнутых орбит $p_{H_{\max}} = 0$. Далее, при любых данных n и l с увеличением числа электронов z_{nl} в нормальном состоянии атома:

а) при $z_{nl} < \frac{1}{2} z_{nl_{\max}}$ J имеет минимальное возможное значение, т. е.

$$J = L - S;$$

б) при $z_{nl} = \frac{1}{2} z_{nl_{\max}}$

$$J = 0;$$

в) при $z_{nl} > \frac{1}{2} z_{nl_{\max}}$ J имеет максимальное возможное значение, т. е.

$$J = L + S.$$

Следовательно, магнитный момент атома в нормальном состоянии определяется лишь числом электронов в незамкнутых оболочках (см. четвертый столбец справа в табл. 4). В силу этого факта ход магнитных моментов в зависимости от атомного номера наглядно отражает процесс постепенного достраивания, т. е. эволюцию электронных оболочек в периодической системе.

ГЛАВА III

АТОМНЫЕ ЯДРА

§ 1. Методы исследования магнитных свойств ядер

Магнитные моменты атомных ядер сыграли решающую роль при определении состава ядер. Первоначально в боровской модели атома предполагалось, что любое ядро состоит из протонов и электронов. Массовое число A ядра определялось по этой теории общим числом протонов N_p , а порядковый номер ядра Z оказывался равным $N_p - N_e$, где N_e — число электронов в ядре. Из этой теории вытекало одно важное следствие: поскольку момент протона должен быть $\ll 1 M_B$, то, очевидно, при нечетном числе электронов в ядре результирующий момент ядра должен быть порядка $1 M_B$. Такой магнитный момент следовало ожидать по этой теории, например у ${}^6_3\text{Li}$. Анализ сверхтонкой структуры оптических спектров [38], с одной стороны, и анализ магнитных свойств диамагнитных солей лития [39], с другой, показали, что это предположение находится в противоречии с опытными фактами. То обстоятельство, что магнитные моменты атомных ядер оказываются порядка $1-5 \mu_B$, отчетливо показало, что электроны не входят в состав атомного ядра. Открытие нейтрона, как известно, привело тогда Д. Д. Иваненко и Гейзенберга к предположению о том, что ядра состоят лишь из протонов и нейтронов. Это предположение подтвердилось всеми последующими фактами.

Мы уже видели при рассмотрении методов исследования атомных магнитных моментов, что прямое измерение магнитного момента изолированного атома может быть произведено лишь посредством чрезвычайно трудоемких методов и страдает тем существенным недостатком, что прямые методы не дают достаточно высокой точности. Это же рассуждение в полной мере относится и к измерению магнитных моментов атомных ядер. Фактически все методы определения магнитных моментов ядер можно разбить на две основные группы: I) методы оптической спектроскопии, II) радиоспектроскопические методы.

Первоначально применялись только оптические методы, которые, как уже упоминалось, и привели впервые к открытию момента у атомного ядра и к определению его величины [38]. В дальнейшем оптические методы постепенно уступают место радиоспектроскопическим.

I. Методы оптической спектроскопии. Оптические методы измерения магнитных моментов атомных ядер основаны на изучении описанной нами выше (см. разд. I, гл. I) сверхтонкой структуры спектров. Не входя в подробности техники спектроскопического эксперимента, заметим, что, поскольку расстояния между компонентами сверхтонкой структуры (по шкале $\frac{1}{\lambda}$, где λ — длина волны) лежат в диапазоне примерно от 0,001 до 0,01 см^{-1} , прецизионное измерение длин волн отдельных компонентов предъявляет очень высокие требования и к разрешающей способности спектрографа и к источнику света. Для определения магнитного момента ядра спектроскопическим методом требуется, очевидно, измерить соответствующие значения I и $g_{\text{я}I}$.

Квантовое число I может быть определено из следующих опытных данных: 1) числа компонентов мультиплета (мультиплетность) сверхтонкой структуры; 2) отношения интервалов между компонентами мультиплета сверхтонкой структуры, 3) отношения интенсивностей отдельных компонентов мультиплета, 4) числа компонентов при расщеплении отдельных линий сверхтонкой структуры в магнитном поле (явление Зеемана).

Коэффициент $g_{\text{я}I}$ может быть определен путем измерения интервалов между компонентами мультиплета, возникшего из данной линии под воздействием внешнего магнитного поля (эффект Зеемана). Мы видели, что изучение тонкой структуры оптических спектров позволяет определять J данного атома, а расщепление этих подуровней в магнитном поле (эффект Зеемана) — соответствующее g_J .

Взаимодействие результирующего момента электронной оболочки $p_{\text{э}J}$ с полем момента ядра $p_{\text{я}J}$ приводит к тому, что упомянутые выше энергетические уровни, соответствующие определенному значению J , расщепляются на вторичные подуровни, соответствующие различным взаимным ориентациям $p_{\text{э}J}$ и $p_{\text{я}J}$. Таким образом, как мы видели, результирующий момент атома p_F может принимать различные значения, соответствующие различным значениям $F = J + I$, $J + I - 1$, $J + I - 2$, ..., $J - I$. Это обстоятельство порождает появление сверхтонкой структуры линий в спектрах.

Опыт показывает, что линии сверхтонкой структуры расположены примерно в тысячу раз ближе друг от друга, чем линии тонкой структуры.

Совершенно очевидно, что при таких условиях методы оптической спектроскопии позволяют с гораздо большей точностью определять I , чем $g_{\text{я}I}$. Поэтому, как правило, методы оптической спектроскопии на сверхструктурных линиях являются наиболее достоверным источником сведений о ядерном квантовом числе I , т. е. о механическом моменте количества движения q_I .

II. Радиоспектроскопические методы. Энергетические разности W_{IJ} , соответствующие различным ориентировкам ядерного момента

в поле электронной оболочки, и энергетические разности ΔW_{IH} , связанные с различными ориентировками ядерного момента во внешнем магнитном поле H , оказываются порядка величины радиочастотных квантов $h\nu$ при частотах ν от 10^3 до 10^{10} гц. Поэтому для определения ΔW_{IJ} и ΔW_{IH} можно пользоваться радиоспектроскопией, что весьма важно, так как радиочастотная техника позволяет измерять и контролировать частоты с огромной точностью.

Обратимся к рассмотрению основных радиоспектроскопических методов, применяемых или в принципе пригодных для определения ядерных магнитных моментов.

а) Метод магнитной спектроскопии на молекулярных пучках [86]. Этот метод, упомянутый нами при рассмотрении свойств протонов, был усовершенствован за последние годы таким образом, что позволяет измерять магнитные моменты отдельных изотопов при наличии смеси изотопов [40-43]. Схема установки приведена

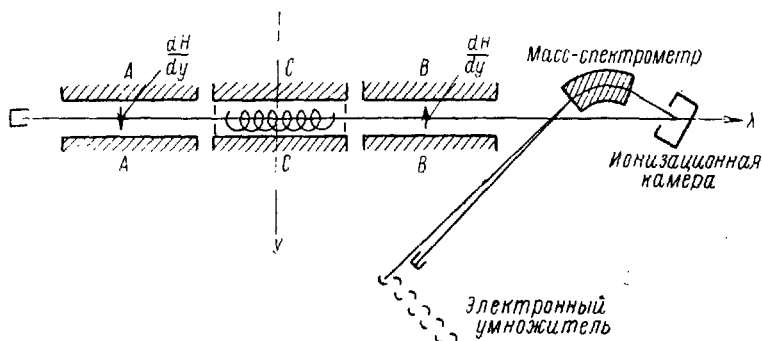


Рис. 20. Схема установки для измерения ядерных магнитных моментов отдельных изотопов (из смеси).

на рис. 20. Принцип ее действия заключается в следующем. Атомный пучок, содержащий смесь изотопов данного элемента, проходит через поля магнитов A, C и B, подвергаясь переориентации в высокочастотном поле катушки K между полюсами электромагнита C. Атомы, не испытавшие переориентировки и поэтому прошедшие через щель, находящуюся вправо от магнита B, попадают в специальную ионизационную камеру, где подвергаются ударам со стороны потока электронов, циркулирующих здесь „туда“ и „назад“ перпендикулярно к пучку. Эта циркуляция электронов обусловлена действием специального магнита. В камере атомы превращаются, таким образом, в ионы. Образовавшийся ионный пучок попадает далее в масс-спектрометр, выделяющий из него отдельные изотопы, так что пучок ионов разбивается на отдельные пучки. Измерение интенсивности каждого пучка, соответствующего изотопам данного вида, представляет значительные трудности вследствие ее крайней малости.

В цитированных работах это измерение осуществлялось с помощью электронного умножителя, позволяющего считать отдельные ионы.

Изложенный метод имеет ряд существенных преимуществ, из которых главным является его пригодность для исследования коэффициентов отдельных изотопов и притом даже тех из них, которые содержатся в весьма малых концентрациях.

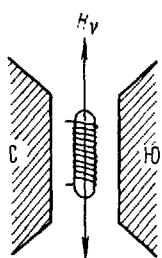


Рис. 21. Схема установки для измерения магнитных моментов ядер по методу ядерного парамагнитного резонанса.

б) Метод ядерного парамагнитного резонанса в газах, жидкостях и твердых телах. [36]. Принцип метода заключается в следующем (рис. 21). Образец помещается в постоянное магнитное поле H . Исследуется избирательное поглощение атомными ядрами образца радиочастот $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ и т. д., соответствующих переориентировкам ядерных спинов. Переменное поле H_1 направлено перпендикулярно H электромагнита. Таким образом определяются соответствующие значения $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и т. д.

Исследование ядерного парамагнитного резонанса позволяет определить температурный ход ядерной парамагнитной восприимчивости, поскольку поглощение определенной радиочастоты для данного вещества прямо пропорционально восприимчивости. Примером использования этого метода может служить исследование температурного хода ядерной парамагнитной восприимчивости ^3He [47], показавшее совершенно определенным образом, что восприимчивость в данном случае строго следует за-

кону Кюри $\chi_{\text{я}} = \frac{C}{T}$ (рис. 22).

Однако этот метод не позволяет определить абсолютное значение восприимчивости, т. е. магнитный момент $p_{\text{я}} = \hbar \gamma_{\text{я}} \sqrt{I(I+1)}$, а измеряет лишь $\gamma_{\text{я}}$ или $g_{\text{я}}$. Данный метод особенно пригоден для относительных прецизионных измерений $\gamma_{\text{я}}$. Так, например, по последним данным отношение $\gamma_{\text{я}}(\text{D})$ для дейтерона к $\gamma_{\text{я}}(\text{H})$ для протона измерено со следующей точностью:

$$\frac{\gamma_{\text{я}}(\text{D})}{\gamma_{\text{я}}(\text{H})} = 0,307012189 \pm \pm 0,000000030 \text{ [3.5].}$$

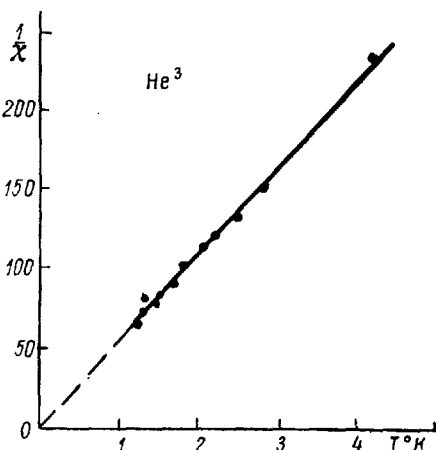


Рис. 22. Магнитная восприимчивость ядер ^3He в зависимости от температуры.

Поскольку частота ν_0 резонанса определяется напряженностью внешнего постоянного поля H , то, естественно, она весьма чувстви-

тельна ко всяким влияниям, искажающим магнитное поле. Если, например, атомное ядро в молекуле подвергается воздействию магнитного поля H_i какой-либо соседней частицы, то в результате этого резонанс либо размывается, либо смещается в ту или иную сторону по шкале частот. Это осложняющее обстоятельство открывает интересные возможности изучения межатомных или внутриатомных воздействий. К этому вопросу мы вернемся позднее.

в) Индукционный метод изучения ядерной резонансной прецессии [38]. Отличие этого, предложенного Ф. Блохом, метода от предыдущего состоит в том, что в нем измеряется не резонансное поглощение, а электродвижущая сила индукции, возникающая в катушке, охватывающей образец при резонансной прецессии совокупности ядерных спинов. Резонансная прецессия происходит, как уже указывалось выше, при одновременном воздействии сильного постоянного магнитного поля H_0 и ему перпендикулярного слабого переменного поля H_1 . Явления, наблюдаемые в этих экспериментах, однако, далеко не просты, вследствие зависимости установления самих процессов от времени. Так, время установления или соответственно исчезновения равновесной ядерной намагниченности $\sigma_y = \gamma_y H_0$ при включении (или выключении) H_1 может быть весьма заметным. Дело в том, что кванты энергии $h\nu$ при радиочастотах порядка 10^6 гц чрезвычайно малы по сравнению с энергией теплового движения. Из квантовой теории излучения следует, что продолжительность пребывания атома в возбужденном состоянии

$$\tau \approx \frac{1}{\gamma^3},$$

если ν — частота излучения, испускаемого при переходе из возбужденного в нормальное состояние, т. е. при $E_{\text{возб}} \rightarrow E_{\text{норм}}$, где $h\nu = E_{\text{возб}} - E_{\text{норм}}$.

Из опыта известно, что для оптических переходов, связанных с частотами 10^{14} — 10^{15} гц, время $\tau \approx 10^{-8}$ сек. Для ядер, расположенных в магнитном поле H_0 порядка 10^4 э, при переходе из состояния $+p_y H_0$ в состояние $-p_y H_0$ при радиочастотах ν порядка 10^6 гц продолжительность пребывания ядра в возбужденном состоянии должна составлять

$$10^{-8} \cdot \left(\frac{10^{15}}{10^6}\right)^3 = 10^{19} \text{ сек.}, \text{ т. е. около } 10^{12} \text{ лет.}$$

Если ядра атомов могут взаимодействовать между собою только путем обмена излучением, то приведенный расчет показывает, что установление или исчезновение ядерной намагниченности, т. е. установление равновесия, должно быть в этом случае крайне замедленным [48].

Однако равновесие ядерных спинов устанавливается значительно быстрее благодаря флуктуациям межмолекулярных магнитных полей, вызванным тепловым движением соседних ядер. Частоты этих флуктуаций образуют спектр и имеют некоторую, отличную от нуля, интенсивность при частоте ν_0 ядерных спинов. Время релаксации τ_1 , соответствующее этим взаимодействиям, носит поэтому название „спин-спиновой релаксации“. Оно определяет установление намагниченности $\sigma_{\text{я}}$. Существенной особенностью резонансной прецессии при $\nu = \nu_0$ является то, что фактически прецессирует вектор ядерной намагниченности $\sigma_{\text{я}} = \gamma_{\text{я}} H$, вращаясь вокруг направления поля H . Метод Блоха и заключается в обнаружении ядерной намагниченности с помощью э. д. с. индукции, вызванной прецессией вектора $\sigma_{\text{я}}$. Если исследуемый образец содержит смесь ядер различных сортов с различными значениями $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и т. д., то измеряется намагниченность по э. д. с. индукции в зависимости от частоты ν переменного поля H_{ν} при неизменном постоянном поле H . Или, наоборот, варьируя H при неизменной частоте ν переменного поля H_{ν} , можно последовательно измерять $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots$ для каждого вида ядер.

Чувствительность метода чрезвычайно велика. Как указывает Блох [49], с помощью этого метода удалось, например, обнаружить резонансную прецессию изотопа водорода $^1\text{H}^3$ ($^1\text{D}^3$) и изотопа кислорода ^{17}O в обыкновенной воде, хотя концентрации этих изотопов составляли лишь 0,002% и 0,04% соответственно. Зависимость э. д. с. от частоты переменного поля ν позволяет обнаружить прохождение

через резонанс при $\nu = \nu_0 = \frac{\gamma_{\text{я}} H}{h}$. Вместе с тем численное значение э. д. с. нередко позволяет определить

$$\gamma_{\text{я}} = \frac{N j_{\text{я}} (j_{\text{я}} + 1) \gamma_{\text{я}} \mu_B^2}{3kT}.$$

Когда обе эти возможности налицо, из эксперимента получаются независимо $\gamma_{\text{я}} = g_{\text{я}} \frac{e}{m_{\text{д}} c}$ и $j_{\text{я}}$, а значит, и $p_{\text{я}} = g_{\text{я}} \sqrt{j(j+1)} \mu_B$. Однако

определение $\gamma_{\text{я}}$ не всегда возможно, и, следовательно, метод этот, как правило, позволяет измерять только $\gamma_{\text{я}}$.

В самом деле, определение $\gamma_{\text{я}}$ или соответственно намагниченности $\sigma_{\text{я}}$ возможно в методе Блоха лишь в том случае, если вектор намагниченности прецессирует вокруг направления поля H как целое. Если же в результате, например, воздействия среды или тепловых толчков во время прецессии величина вектора намагниченности изменится, а это может легко произойти, поскольку спины прецессируют в экваториальной плоскости, то э. д. с. индукции уже не будет соответствовать значению первоначальной намагниченности.

Фактически намагниченность первоначально совпадает с направлением постоянного поля H_0 , а затем под действием поля спины постепенно устанавливаются перпендикулярно полю H и прецессируют в экваториальной плоскости вокруг H . Установление этого равновесного положения ускоряется столкновениями ядер с другими частицами, т. е. средой, в которой находятся ядра. Поэтому величина τ_2 носит название времени релаксации „спин — среда“. Обычно $\tau_1 \gg \tau_2$. Зависимость τ_1 и τ_2 от условий эксперимента и широкий диапазон вариаций этих величин значительно осложняют исследование. Вместе с тем измерение их открывает интересные возможности изучения межатомных взаимодействий.

Схема устройства опытной установки для исследования ядерной резонансной прецессии индукционным методом приведена на рис. 23.

В последнее время получила развитие новая разновидность индукционного метода, называемая в литературе „методом спин-эхо“ [378, 8.9].

Принцип этого метода заключается в том, что переменное поле H , включается на короткие промежутки времени. Иными словами, ядерные моменты прецессируют свободно в постоянном поле H и лишь на короткий промежуток времени подвергаются интенсивным радиочастотным толчкам со стороны H_1 . После такого толчка, когда уже H_1 выключено, в индукционной катушке появляется э. д. с., вызванная свободной прецессией спина в поле H_0 . Этот „сигнал“ и получил название „спин-эхо“. Подробная, разработанная Ханом [378, 8.9], теория этого метода, а также опубликованные опытные исследования показывают, что метод „спин-эхо“ особо применим:

1) для обнаружения неизвестных резонансных пиков, так как возможно наблюдать резонансный спектр в широком интервале частот;

2) для измерения времен релаксации при магнитном резонансе, поскольку сигналы не искажаются радиопомехами, вызванными действием переменного поля.

г) Резонансный метод измерения ядерного парамагнетизма [86]. Принцип этого метода заключается в том, что статическая магнитная восприимчивость совокупности данного сорта атомов χ в постоянном поле H должна измениться на $\Delta\chi$ при воздействии переменного магнитного поля H_1 резонансной частоты ν_0 , вызывающей прецессию ядерных моментов. В самом деле, во время

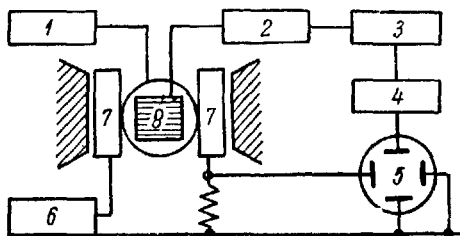


Рис. 23. Схема установки для исследования ядерной резонансной прецессии индукционным методом.

1 — генератор стандартных сигналов, 2, 3, 4 — усилители, 5 — осциллоскоп, 6 — генератор модулирующего тока, 7 — катушки, создающие переменное поле H_1 , 8 — катушка, охватывающая образец.

резонансной прецессии проекция ядерных моментов на направление постоянного поля должна равняться нулю. В отсутствии переменного поля намагниченность одного моля вещества σ' равна:

$$\sigma' = \gamma H = \gamma_{\text{я}} H + \gamma_{\text{э}} H = \sigma_{\text{я}} + \sigma_{\text{э}},$$

где $\gamma_{\text{э}}$ — восприимчивость, а $\sigma_{\text{э}}$ — намагниченность, вызванная внешними электронами. При наложении переменного поля H , частоты ν_0 , соответствующей резонансу ядерных спинов, $\sigma_{\text{я}}$ становится равной нулю и

$$\sigma'' = \gamma_{\text{э}} H.$$

Следовательно, измеряя восприимчивости вещества в отсутствии и в присутствии H , мы определяем, во-первых,

$$\gamma_{\text{я}} = \gamma - \gamma_{\text{э}} = \frac{\sigma' - \sigma''}{H},$$

во-вторых, частоту $\nu = \nu_0$ в поле H .

Имея в виду, что

$$\gamma_{\text{я}} = \frac{N j_{\text{я}} (j_{\text{я}} + 1) \gamma_{\text{я}} \mu_B^2}{3kT}, \quad \text{а} \quad \nu_0 = \frac{\gamma_{\text{я}} H}{h},$$

мы должны получить из этого измерения одновременно

$$\gamma_{\text{я}} \quad \text{и} \quad j_{\text{я}}.$$

Если образец содержит несколько видов ядер с различными значениями j_1, j_2, j_3 и т. д. и $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и т. д., то, исследуя восприимчивость в зависимости от частоты ν , можно, очевидно, последовательно „выключать“ те или иные ядра из процесса намагничивания и таким образом определять их магнитные моменты.

Метод этот в принципе позволяет измерять γ и j одновременно. Изменение численной величины вектора намагниченности во время прецессии его в экваториальной плоскости по отношению к H не может отразиться на результатах измерения. В этом преимущество данного метода перед методом Блоха. Однако осуществление рассматриваемого метода затрудняется тем, что обычные статические способы измерения $\gamma_{\text{я}}$ требуют наличия неоднородного поля H , так как сила, действующая на образец, пропорциональна $H \frac{dH}{dx}$, между

тем прецизионное измерение ν_0 осуществимо лишь в возможно более однородном поле. Таким образом, если измерять γ одним из обычных статических способов, то рассматриваемый метод в целом осуществим лишь при достаточно малых градиентах $\frac{dH}{dx}$.

§ 2. Магнитные моменты и строение атомных ядер

Обратимся теперь к результатам измерения ядерных магнитных моментов и к их теоретической интерпретации.

Рассмотрение экспериментальных данных показывает прежде всего, что большое число ядер практически лишено магнитного момента; точнее, моменты этих ядер $\ll 0,01\mu_B$.

По новейшим данным [368] следующие ядра обладают моментом, приблизительно равным нулю:

${}^2\text{He}^4$, ${}^6\text{C}^{12}$, ${}^6\text{C}^{14}$, ${}^8\text{O}^{16}$, ${}^{10}\text{Ne}^{20}$, ${}^{10}\text{Ne}^{22}$, ${}^{12}\text{Mg}^{24}$, ${}^{12}\text{Mg}^{26}$, ${}^{18}\text{A}^{36}$, ${}^{18}\text{A}^{40}$, ${}^{20}\text{Ca}^{40}$, $({}^{26}\text{Fe}^{57})$, $({}^{28}\text{Ni}^{61})$, ${}^{30}\text{Zn}^{64}$, ${}^{30}\text{Zn}^{66}$, ${}^{30}\text{Zn}^{68}$, ${}^{34}\text{Se}^{76}$, ${}^{34}\text{Se}^{78}$, ${}^{36}\text{Kr}^{82}$, ${}^{36}\text{Kr}^{84}$, ${}^{36}\text{Kr}^{86}$, ${}^{38}\text{Sr}^{88}$, ${}^{38}\text{Sr}^{90}$, ${}^{42}\text{Mo}^{92}$, ${}^{42}\text{Mo}^{94}$, ${}^{42}\text{Mo}^{96}$, ${}^{42}\text{Mo}^{98}$, ${}^{42}\text{Mo}^{100}$, ${}^{48}\text{Cd}^{110}$, ${}^{48}\text{Cd}^{112}$, ${}^{48}\text{Cd}^{114}$, ${}^{48}\text{Cd}^{116}$, ${}^{50}\text{Sn}^{118}$, ${}^{50}\text{Sn}^{120}$, ${}^{50}\text{Sn}^{122}$, ${}^{52}\text{Te}^{128}$, ${}^{54}\text{Xe}^{132}$, ${}^{54}\text{Xe}^{134}$, ${}^{54}\text{Xe}^{136}$, ${}^{56}\text{Ba}^{134}$, ${}^{56}\text{Ba}^{136}$, ${}^{56}\text{Ba}^{138}$, ${}^{72}\text{Hf}^{176}$, ${}^{72}\text{Hf}^{180}$, ${}^{78}\text{Pt}^{194}$, ${}^{78}\text{Pt}^{196}$, ${}^{80}\text{Hg}^{198}$, ${}^{80}\text{Hg}^{200}$, ${}^{80}\text{Hg}^{202}$, ${}^{80}\text{Hg}^{204}$, ${}^{82}\text{Pb}^{204}$, ${}^{82}\text{Pb}^{206}$, ${}^{82}\text{Pb}^{208}$.

Таким образом, из всех исследованных ядер обнаруживают момент, равный нулю, около 50 ядер. Из этих ядер все, кроме двух (${}^{26}\text{Fe}^{57}$ и ${}^{28}\text{Ni}^{61}$), имеют, наряду с четными атомными номерами, четные массовые числа. Повидимому, моменты этих двух ядер весьма малы, однако трудно себе представить, чтобы они были равны нулю. По новейшим данным момент ${}^{26}\text{Fe}^{57} < 0,05\mu_B$, а момент ${}^{28}\text{Ni}^{61} < 0,25\mu_B$. Во всяком случае, если исключить из рассмотрения эти два ядра, то все остальные характеризуются одной общей особенностью: их атомные номера и их массовые числа являются четными. А это значит, по современным воззрениям, что в этих ядрах число протонов Z является четным и общее число нуклонов $A = Z + N$ (где N — число нейтронов) также четное, т. е., как и число протонов, так и число нейтронов N у всех этих ядер — четное. Следовательно, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все ядра, содержащие одновременно четное число протонов и четное число нейтронов, лишены магнитного момента.

Интересно отметить, что, повидимому, эта тенденция не зависит от степени устойчивости ядра. В самом деле, известно, например, что ядро ${}^6\text{C}^{14}$ радиоактивно, т. е. малоустойчиво, тем не менее его момент равен нулю точно так же, как и момент устойчивого изотопа углерода ${}^6\text{C}^{12}$.

Хотя приведенная выше закономерность скорее свидетельствует о некоей бесструктурности ядра, чем о его структурных особенностях, тем не менее целый ряд других фактов, рассмотрение которых выходит за рамки настоящей книги, приводит к предположению, что нуклоны в ядре образуют своего рода оболочки, в какой-то степени подобные электронным оболочкам атома.

Теория оболочек атомного ядра приписывает каждому протону, как и каждому нейтрону собственный (спиновый) момент количества движения $|\mathbf{q}_s| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$ и орбитальный момент количества движения $|\mathbf{q}_l| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$. Предполагается далее, что все орбитальные моменты протонов и нейтронов складываются между собой соответственно в общий момент протонов $\mathbf{q}_{pL}$ и нейтронов $\mathbf{q}_{nL}$; все спиновые моменты складываются в общий спин протонов $\mathbf{q}_{pS}$ и общий спин нейтронов $\mathbf{q}_{nS}$. Далее, все $\mathbf{q}_{pS}$ и $\mathbf{q}_{nL}$ складываются между собою в $\mathbf{q}_{pI}$, а все $\mathbf{q}_{nS}$ и $\mathbf{q}_{nL}$ — в $\mathbf{q}_{nI}$.

Наконец, $\mathbf{q}_{pI}$ и $\mathbf{q}_{nI}$, складываясь между собою, образуют спин $\mathbf{q}_{yI}$ ядра в целом.

Физический смысл орбитального момента нуклона $\mathbf{q}_l$ в настоящее время неясен. Поскольку в ядре нет центрального поля, вряд ли можно думать, что нуклоны обращаются на орбитах в буквальном смысле этого слова. Таким образом, наименование „орбита“ надо здесь понимать пока формально.

Строение ядерных оболочек в настоящее время еще окончательно не выяснено. Последовательность заполнения оболочек определяется, с одной стороны, правилом Паули, а с другой — структурой потенциального поля в ядре. Между тем именно структура потенциального поля в ядре, тесно связанная с природой ядерных сил, еще мало известна. Было сделано несколько попыток построения теоретической схемы ядерных оболочек на основе различных допущений о структуре потенциального поля. Наиболее простой моделью потенциального поля ядра является модель прямоугольной „потенциальной ямы“. В этой модели предполагается, что потенциальная энергия нуклонов в ядре не зависит от их координат внутри радиуса r_0 , т. е. что каждая частица находится в некоем среднем поле, создаваемом всеми остальными нуклонами.

Условимся [45] обозначать термином „оболочка“ совокупность одинаковых частиц в состояниях, характеризующихся одинаковым главным квантовым числом; термином „орбита“ — совокупность одинаковых частиц в состояниях с одинаковыми главным и орбитальным квантовыми числами; термином „суборбита“ — совокупность одинаковых частиц в состояниях с одинаковыми главным и орбитальным квантовыми числами и одинаковой ориентацией спина. Тогда для модели прямоугольной потенциальной ямы (модель Эльзассера) получаются числа, приводимые в табл. 6. В ней нуклонные орбиты обозначены символами, которые применяются в спектроскопии для обозначения электронных оболочек и орбит атома.

В табл. 7, в основном заимствованной из работы И. А. Вайсмана [45], даны наиболее достоверно известные в настоящее время моменты ядер с нечетным Z при четном N и с нечетным N при четном Z . В ней приведены значения максимальной проекции магнитного момента $p_{yH_{\max}} = \gamma_y I \hbar$ на направление поля. Моменты разбиты на

Таблица 6

Последовательность орбит и распределение по ним нуклонов в ядре (модель Эльзассера)^[6]

Главное квантовое число оболочки n	Орбитальное квантовое число частиц l	Символическое обозначение орбиты	Максимальное возможное число одинаковых частиц в орбите	Суммарное число частиц
1	0	1 s	2	2
2	1	2 p	6	8
3	2	3 d	10	18
2	0	2 s	2	20
4	3	4 f	14	34
3	1	3 p	6	40
5	4	5 g	18	58
4	2	4 d	10	68
6	5	6 h	22	90
3	0	3 s	2	92
5	3	5 f	14	108
7	6	7 i	26	132
8	7	8 k	30	162

два типа: к типу I отнесены значения, соответствующие параллельной, к типу II — соответствующие антипараллельной ориентации орбитального $q_{яL}$ и спинowego $q_{яS}$ моментов.

В середине табл. 7 приведены теоретические значения орбитального квантового числа $L_{\text{теор}}$ данного ядерного состояния и теоретические символические обозначения внешней оболочки, орбиты и суборбиты ядра, ответственной за магнитный момент (внутренние оболочки и орбиты принимаются заполненными и лишенными магнитного момента). Справа от каждого символа стоит дробь, характеризующая спиновое квантовое число S данной орбиты. Как показывает расчет, наиболее устойчивыми состояниями данной оболочки являются состояния с наименьшим L .

Далее, в начале заполнения каждой новой орбиты в ядре самыми устойчивыми должны быть состояния с наибольшим

$$I_{\text{max}} = L + S,$$

к концу заполнения состояния с наименьшим

$$I_{\text{min}} = L - S.$$

Из табл. 7 следует^[46], что имеется ряд аргументов, подтверждающих теоретическую схему. Так, если первые два протона заполняют

Ядерные оболочки, орбиты и магнитные моменты (по Вайсману [45]).

Ядра с нечетным Z и четным N								Оболочки согласно теоретической схеме Эльзассера	
Ядро	Z	N	A	I	$\mu_{ЯH_{\max}} = \gamma_{Я} \hbar$ в μ_B	тип магнитного момента	орбитальное квантовое число $L_{эк-п}$	орбитальное квантовое число $L_{теор}$	оболочки, орбиты, суб-орбиты
$^1_1\text{H}^1$	1	0	1	$1/2$	$2,79276 \pm 6$	I	0	0	1 $s \ 1/2$
$^1_1\text{H}^3(^1\text{T}^3)$	1	2	(3)	$1/2$	$2,978643 \pm 28$	I	0	0	1 $s \ 1/2$
$^3_3\text{Li}^7$	3	4	7	$3/2$	$3,25633 \pm 9$	I	1	1	2 $p \ 3/2$
$^5_5\text{B}^{11}$	5	6	11	$3/2$	$2,68853 \pm 7$	I	1	1	2 $p \ 3/2$
$^7_7\text{N}^{15}$	7	8	15	$1/2$	$-0,28312 \pm 4$	II	1	1	2 $p \ 1/2$
$^9_9\text{F}^{19}$	9	10	19	$1/2$	$2,62895 \pm 10$	I	0	2	3 $d \ 5/2$
$^{11}_{11}\text{Na}^{23}$	11	12	23	$3/2$	$2,21754 \pm 10$	I	1	2	3 $d \ 5/2$
$^{13}_{13}\text{Al}^{27}$	13	14	27	$5/2$	$3,64133 \pm 15$	I	2	2	3 $d \ 5/2$
$^{15}_{15}\text{P}^{31}$	15	16	31	$1/2$	$1,13165 \pm 7$	I	0	2	3 $d \ 3/2$
$^{17}_{17}\text{Cl}^{35}$	17	18	35	$3/2$	$0,82180 \pm 5$	II	2	2	3 $d \ 3/2$
$^{17}_{17}\text{Cl}^{37}$	17	20	37	$3/2$	$0,68410 \pm 5$	II	2	2	3 $d \ 3/2$
$^{19}_{19}\text{K}^{39}$	19	20	39	$3/2$	$0,390873 \pm 13$	II	2	0	2 $s \ 1/2$
$^{19}_{19}\text{K}^{41}$	19	22	41	$3/2$	$0,21453 \pm 3$	II	2	0	2 $s \ 1/2$
$^{21}_{21}\text{Sc}^{45}$	21	24	45	$7/2$	$4,75611 \pm 6$	I	3	3	4 $f \ 7/2$
$^{23}_{23}\text{V}^{51}$	23	28	51	$7/2$	$5,14503 \pm 23$	I	3	3	4 $f \ 7/2$
$^{25}_{25}\text{Mn}^{55}$	25	30	55	$5/2$	$3,46753 \pm 17$	I(?)	2(?)	3	4 $f \ 7/2$
$^{27}_{27}\text{Co}^{59}$	27	32	59	$7/2$	$4,6399 \pm 9$	I	3	3	4 $f \ 7/2$

Таблица 7

Макку [368], Кюльцу, Кунцу, Хартману [434] и др. [369, 373, 374, 376]

Ядра с нечетным N и четным Z							
Ядро	N	Z	A	I	$P_{яH}_{\max} = \gamma_{я} I \hbar$ в μ_B	тип маг- нитного момента	орби- тальное кванто- вое число $L_{якв}$
${}^1_0\text{H}^1$	1	0	1	$1/2$	$-1,91280 \pm 9$	I	
${}^3_2\text{He}^3$	1	2	3	$1/2$	$-2,127414 \pm 3$	I	0
${}^9_4\text{Be}^9$	5	4	9	$3/2$	$-1,17746 \pm 9$	I	I
${}^{13}_6\text{C}^{13}$	7	6	13	$1/2$	$0,70225 \pm 14$	II	I
${}^{17}_8\text{O}^{17}$	9	8	17	$5/2$	$-1,8928 \pm 1,9$	I	2
${}^{21}_{10}\text{Ne}^{21}$	11	10	21	$\geq 3/2$	$-0,73 \pm 8$	I	≥ 1
${}^{25}_{12}\text{Mg}^{25}$	13	12	25	$5/2$	$-0,85466 \pm 15$	I	2
${}^{29}_{14}\text{Si}^{29}$	15	14	29	$1/2$	$-0,55492 \pm 4$	(I)	(0)
${}^{33}_{16}\text{S}^{33}$	17	16	33	$3/2$	$0,64292 \pm 14$	II	0
${}^{35}_{16}\text{S}^{35}$	19	16	35	$3/2$	$(+) 1,00 \pm 4$		
${}^{47}_{22}\text{Ti}^{47}$	25	22	47	$5/2$	$-0,78706 \pm 10$		
${}^{49}_{22}\text{Ti}^{49}$	27	22	49	$7/2$	$-1,1022 \pm 2$		

Ядра с нечетным Z и четным N								Оболочки согласно теоретической схеме Эльзассера	
Ядро	Z	N	A	I	$p_{\pi} H_{\max} = \gamma_{\pi} I \hbar$ в μ_B	тип магнитного момента	орбитальное квантовое число $L_{\text{эксп}}$	орбитальное квантовое число $L_{\text{теор}}$	оболочки, орбиты, суборбиты
$^{29}\text{Cu}^{63}$	29	34	63	$\frac{3}{2}$	2,22628 ± 13	I	1	3	4 $f \frac{5}{2}$
$^{29}\text{Cu}^{65}$	29	36	65	$\frac{3}{2}$	2,38594 ± 13	I	1	3	4 $f \frac{5}{2}$
$^{31}\text{Ga}^{69}$	31	38	69	$\frac{3}{2}$	2,0167 ± 11	I	1	3	4 $f \frac{5}{2}$
$^{31}\text{Ga}^{71}$	31	40	71	$\frac{3}{2}$	2,5614 ± 10	I	1	3	4 $f \frac{5}{2}$
$^{33}\text{As}^{75}$	33	42	75	$\frac{3}{2}$	1,43893 ± 8	I?	1	3	4 $f \frac{5}{2}$
$^{35}\text{Br}^{79}$	35	44	79	$\frac{3}{2}$	2,10574 ± 10	I	1	1	3 $p \frac{3}{2}$
$^{35}\text{Br}^{81}$	35	46	81	$\frac{3}{2}$	2,26947 ± 13	I	1	1	3 $p \frac{3}{2}$
$^{37}\text{Rb}^{85}$	37	48	85	$\frac{5}{2}$	1,3532 ± 4	IIa	3	1	3 $p \frac{3}{2}$
$^{37}\text{Rb}^{87}$	37	50	(87)	$\frac{3}{2}$	2,74937 ± 19	I	1	1	3 $p \frac{3}{2}$
$^{39}\text{Y}^{89}$	39	50	89	$\frac{1}{2}$	-0,136825 ± 4	II	1	1	3 $p \frac{1}{2}$
$^{41}\text{Nb}^{93}$	41	52	93	$\frac{9}{2}$	6,16670 ± 30	I	4	4	5 $g \frac{9}{2}$
$^{43}\text{Tc}^{99}$	43	56	(99)	$\frac{9}{2}$	5,6805 ± 4	(I)	(4)	4	5 $g \frac{9}{2}$
$^{45}\text{Rh}^{103}$	45	58	103	($\frac{1}{2}$)	(-0,11)	(II)	(1)	4	5 $g \frac{9}{2}$
$^{47}\text{Ag}^{107}$	47	60	107	$\frac{1}{2}$	-0,113014 ± 4	II	1	4	5 $g \frac{9}{2}$
$^{47}\text{Ag}^{109}$	47	62	109	$\frac{1}{2}$	-0,129924 ± 4	II	1	4	5 $g \frac{9}{2}$
$^{49}\text{In}^{115}$	49	64	(113)	$\frac{9}{2}$	5,5222 ± 5	I	4	4	5 $g \frac{9}{2}$
$^{49}\text{In}^{115}$	49	66	(115)	$\frac{9}{2}$	5,5339 ± 4	I	4	4	5 $g \frac{9}{2}$

Продолжение

Ядра с нечетным N и четным Z							
Ядро	N	Z	A	I	$\mu_{H_{\max}} = \gamma_n \hbar$ в μ_B	тип маг- нитного момента	орби- тальное кванто- вое число $L_{\text{эксп}}$
$^{24}\text{Cr}^{53}$	29	24	53	$3/2$	$-0,47351 \pm 6$	(I)	(1)
$^{26}\text{Fe}^{57}$	31	26	57		$< 0,05$		
$^{28}\text{Ni}^{61}$	33	28	61		$< 0,25$		
$^{30}\text{Zn}^{67}$	37	30	67	$5/2$	$0,87378 \pm 13$	II	3
$^{32}\text{Ge}^{73}$	41	32	73	$9/2$	$-0,87677 \pm 9$		4?
$^{34}\text{Se}^{77}$	43	34	77	$1/2$	$0,53326 \pm 5$	II	1
$^{34}\text{Se}^{79}$	45	34	79	$(7/2 \pm 1)$	$-1,015 \pm 15$		1
$^{36}\text{Kr}^{83}$	47	36	83	$7/2$	$-0,96706 \pm 4$	I	4
$^{38}\text{Sr}^{87}$	49	38	87	$9/2$	$-1,0892 \pm 15$	I	4

Ядра с нечетным Z и четным N								Оболочки согласно теоретической схеме Эльзассера	
Ядро	Z	N	A	I	$\rho_{яH_{\max}} = \gamma_{я} I \hbar$ в μ_B	тип магнитного момента	орбитальное квантовое число $L_{экс}$	орбитальное квантовое число $L_{теор}$	оболочки, орбиты, суб-орбиты
$^{121}_{51}\text{Sb}$	51	70	121	$5/2$	$3,3595 \pm 4$	I	2	4	$5 g 7/2$
$^{123}_{51}\text{Sb}$	51	72	123	$7/2$	$2,5470 \pm 3$	II	4	4	$5 g 7/2$
$^{127}_{53}\text{J}$	53	74	127	$5/2$	$2,80838 \pm 13$	I	2	4	$5 g 7/2$
$^{129}_{53}\text{J}$	53	76	129	$7/2$	$2,6173 \pm 3$	II	4	4	$5 g 7/2$
$^{133}_{55}\text{Cs}$	55	78	133	$7/2$	$2,57877 \pm 12$	II	4	4	$5 g 7/2$
$^{135}_{55}\text{Cs}$	55	80	135	$7/2$	$2,7271 \pm 33$	II	4	4	$5 g 7/2$
$^{137}_{55}\text{Cs}$	55	82	137	$7/2$	$2,8397 \pm 30$	II	4	4	$5 g 7/2$
$^{139}_{57}\text{La}$	57	82	139	$7/2$	$2,77802 \pm 18$	II	4	4	$5 g 7/2$
$^{141}_{59}\text{Pr}$	59	82	141	$5/2$	4,5938	I	2	2	$4 d 5/2$
$^{151}_{63}\text{Eu}$	63	88	151	$5/2$	3,6	I	2	2	$4 d 5/2$
$^{153}_{62}\text{Eu}$	63	90	153	$5/2$	1,6	II	3?	2	$4 d 5/2$
$^{159}_{65}\text{Tb}$	65	94	159	$3/2$	≈ 1			2	$4 d 3/2$
$^{165}_{67}\text{Ho}$	67	98	165	$7/2$	≈ 3			2	$4 d 3/2$
$^{169}_{69}\text{Tm}$	69	100	169	$1/2$				5	$6 h 11/2$
$^{175}_{71}\text{Lu}$	71	104	175	$7/2$	$2,9 \pm 5$	II	4	5	$6 h 11/2$
$^{181}_{73}\text{Ta}$	73	108	181	$7/2$	2,3	II	4	5	$6 h 11/2$
$^{185}_{75}\text{Re}$	75	110	185	$5/2$	$3,1714 \pm 6$	I	2	5	$6 h 11/2$
$^{187}_{75}\text{Re}$	75	112	(187)	$5/2$	$3,1755 \pm 6$	I	2	5	$6 h 11/2$
$^{191}_{77}\text{Ir}$	77	114	191	$3/2$	> 0			5	$6 h 11/2$
$^{193}_{77}\text{Ir}$	77	116	193	$3/2$	$0,17 \pm 3$			5	$6 h 11/2$
$^{197}_{79}\text{Au}$	79	118	197	$3/2$	$0,13 \pm 1$	II	2	5	$6 h 11/2$

Продолжение

Ядра с нечетным N и четным Z							
Ядро	N	Z	A	I	$P_{\text{яH}}^{\text{max}} = \gamma_{\text{я}} I \hbar$ в μ_B	тип магнитного момента	орбитальное квантовое число $L_{\text{эксп}}$
$^{40}\text{Zr}^{91}$	51	40	91	$5/2$	$-1,3 \pm 3$		
$^{42}\text{Mo}^{95}$	53	42	95	$5/2$	$-0,9098 \pm 2$	I	2
$^{42}\text{Mo}^{97}$	55	42	97	$5/2$	$-0,9289 \pm 2$	I	2
$^{44}\text{Ru}^{99}$	55	44	99	$5/2$	< 0		
$^{44}\text{Ru}^{101}$	57	44	101	$5/2$	< 0		
$^{46}\text{Pd}^{106}$	59	46	105	$5/2$	$-0,57 \pm 5$	(I)	(2)
$^{48}\text{Cd}^{111}$	63	48	111	$1/2$	$-0,5923 \pm 1$	I	0
$^{48}\text{Cd}^{113}$	65	48	113	$1/2$	$-0,6196 \pm 1$	I	0
$^{50}\text{Sn}^{115}$	65	50	115	$1/2$	$-0,9131 \pm 2$	I	0
$^{50}\text{Sn}^{117}$	67	50	117	$1/2$	$-0,9951 \pm 2$	I	0
$^{50}\text{Sn}^{119}$	69	50	119	$1/2$	$-1,0411 \pm 2$	I	0
$^{52}\text{Te}^{123}$	71	52	123	$1/2$	$-0,73188 \pm 4$	I	0
$^{52}\text{Te}^{125}$	73	52	125	$1/2$	$-0,88235 \pm 4$	I	0
$^{54}\text{Xe}^{129}$	75	54	129	$1/2$	$-0,77255 \pm 5$	I	0
$^{54}\text{Xe}^{131}$	77	54	131	$3/2$	$0,68680 \pm 2$	II	2
$^{56}\text{Ba}^{135}$	79	56	135	$3/2$	$0,8346 \pm 25$	II	2

Ядра с нечетным Z и четным N								Оболочки согласно теоретической схеме Эльзассера	
Ядро	Z	N	A	I	$\rho_{\text{я}} H_{\text{max}} = \gamma_{\text{я}} \hbar$ в μ_B	тип магнитного момента	орбитальное квантовое число $L_{\text{эксп}}$	орбитальное квантовое число $L_{\text{теор}}$	оболочки, орбиты, суборбиты
$_{81}\text{Tl}^{203}$	81	122	203	$1/2$	$1,61136 \pm 11$	I	0	5	$6 \hbar \ 9/2$
$_{81}\text{Tl}^{205}$	81	124	205	$1/2$	$1,62733 \pm 8$	I	0	5	$6 \hbar \ 9/2$
$_{83}\text{Bi}^{209}$	83	126	209	$9/2$	$4,0810 \pm 4$	II	5	5	$6 \hbar \ 9/2$
								5	$6 \hbar \ 9/2$
								5	$6 \hbar \ 9/2$
$_{89}\text{Ac}^{227}$	89	138	(227)	$3/2$				5	$6 \hbar \ 9/2$
$_{91}\text{Pa}^{231}$	91	140	(231)	$3/2$				0	$3 s \ 1/2$
$_{93}\text{Np}^{237}$	93	144	237	$5/2$	$(6 \pm 2,5)$			3	$5 f \ 7/2$
								3	$5 f \ 7/2$
								3	$5 f \ 7/2$
								3	$5 f \ 5/2$
								3	$5 f \ 5/2$
								6	$7 i \ 13/2$
								6	$7 i \ 13/2$
								6	$7 i \ 13/2$
								6	$7 i \ 13/2$
								6	$7 i \ 13/2$
								6	$7 i \ 11/2$
								6	$7 i \ 11/2$
								7	$8 k \ 15/2$

Продолжение

Ядра с нечетным N и четным Z							
Ядро	N	Z	A	I	$\rho_{\alpha H_{\max}} = \gamma_{\alpha} I \hbar$ в μ_B	тип маг- нитного момента	орби- тальное кванто- вое число $L_{\text{эк.п}}$
$^{137}_{56}\text{Ba}$	81	56	137	$3/2$	$0,9351 \pm 27$	II	(2)
$^{143}_{60}\text{Nd}$	83	60	143	$7/2$	$-1,0 \pm 2$	(I)	(3)
$^{145}_{60}\text{Nd}$	85	60	145	$7/2$	$-0,65 \pm 9$	(I)	(3)
$^{147}_{62}\text{Sm}$	85	62	147	$7/2$	$-0,76 \pm 8$	(I)	(2)
$^{149}_{62}\text{Sm}$	87	62	149	$7/2$	$-0,64 \pm 6$	(I)	(2)
$^{167}_{68}\text{Er}$	99	68	167	$7/2$			
$^{171}_{70}\text{Yb}$	101	70	171	$1/2$	0,45		
$^{173}_{70}\text{Yb}$	103	70	173	$5/2$	$-0,65$		
$^{177}_{72}\text{Hf}$	105	72	177	$(1/2, 3/2)$			
$^{179}_{72}\text{Hf}$	107	72	179	$(1/2, 7/2)$			
$^{183}_{74}\text{W}$	109	74	183	$1/2$	$0,08 \pm 2$		
$^{189}_{76}\text{Os}$	113	76	189	$1/2$	$0,650655 \pm 81$	II	1
$^{195}_{78}\text{Pt}$	117	78	195	$1/2$	$0,6005 \pm 1$	II	1
$^{199}_{81}\text{Hg}$	119	80	199	$1/2$	$0,4994 \pm 1$	II	1
$^{201}_{80}\text{Hg}$	121	80	201	$3/2$	$-0,5538$	I	1
$^{207}_{82}\text{Pb}$	125	82	207	$1/2$	$0,5837 \pm 1$	II	1
$^{235}_{92}\text{U}$	143	92	235	$(7/2)$	$-0,8 \pm 2$		

оболочку 1, то третий протон ядра ${}^7_3\text{Li}$ (у которого 4 нейтрона образуют замкнутую конфигурацию) должен укрепиться на орбите $2p$. Орбитальное квантовое число этой орбиты $l = 1$, спиновое число $s = \frac{1}{2}$, $I = l + s = \frac{3}{2}$. Здесь впервые появляется $I = \frac{3}{2}$, как и следовало ожидать из теории.

Согласуется с теорией и то обстоятельство, что ${}^{9}_{40}\text{V}$ и ${}^{11}_{50}\text{B}$, имеющие первый 5 нейтронов (при четном числе протонов), а второй 5 протонов (при четном числе нейтронов), обладают одинаковыми $I = \frac{3}{2} \hbar$, что соответствует теоретически рассчитанному состоянию $2p_{\frac{3}{2}}$.

Согласно теории, $I = \frac{7}{2}$ не может появиться ранее, чем заполнились уровни $1s$, $2p$, $3d$ и $2s$, ибо лишь тогда начинает заполняться орбита $4f$. Точно так же $I = \frac{9}{2}$ впервые может появиться лишь при 41 протоне или нейтроне, когда $L = 4$ и появляется орбита $5g$ (см. табл. 7). Тогда действительно $I = L + S = 4 + \frac{1}{2} = \frac{9}{2}$. Это и наблюдается у ядра ${}^{98}_{41}\text{Nb}$.

Однако немало случаев, где теория противоречит опытным фактам. Вайсман [45] нашел совпадение между теорией и опытом в 42 случаях; в 61 случае I оказалось ниже предсказанного теорией и в 7 случаях выше предсказанного. Характерно, что в ядрах с нечетным числом нейтронов вообще ни разу не встречается $I = \frac{7}{2}$.

Вайсман обнаружил ряд интересных закономерностей между энергией связи, т. е. устойчивостью ядра, и его числом I . Он указывает, например, что в ряде случаев отклонение I от схемы оболочек в сторону снижения связано с упаковочным множителем. Так, в начале и особенно в конце периодической системы частота и степень снижения I больше, чем в той ее части, где упаковочный множитель более высок. Например, в протонной суборбите $3d_{\frac{5}{2}}$ спин I постепенно повышается вместе с увеличением прочности связи:

$$I = \frac{1}{2} \text{ у } \text{F}, \quad I = \frac{3}{2} \text{ у } \text{Na}, \quad I = \frac{5}{2} \text{ у } \text{Al}.$$

То же имеет место и в протонной суборбите $3d_{\frac{3}{2}}$. Далее, в ряду ядер Lu , Ta , Re , Ir , Au спин протонной суборбиты $6h$, равный $\frac{11}{2}$, постепенно снижается вместе со снижением энергии связи. Вайсман подчеркивает, что I выше $\frac{9}{2}$ в устойчивых ядрах не осуществляются; $I > \frac{9}{2}$ встречаются лишь в метастабильных возбужденных ядрах. На возможность существования высоких значений I (именно у метастабильных ядер) указывалось уже и ранее [49].

Обращаясь теперь непосредственно к магнитным моментам ядер, мы замечаем прежде всего, что, как впервые отметил Я. И. Френкель, аддитивности магнитных моментов в ядрах не наблюдается. Иными словами, любой нуклон, входя в состав ядра, сохраняет свой спин, но его магнитный момент не сохраняется. Я. И. Френкель указал, что основная причина этого обстоятельства лежит в том, что магнитные моменты и протона и нейтрона обусловлены виртуальным динамическим равновесием.

С этой точки зрения представляется интересным сопоставить магнитные моменты первых трех простейших ядер периодической системы ${}_1\text{H}^1$, ${}_1\text{H}^3$, ${}_2\text{He}^3$ и нейтрона ${}_0\text{n}^1$ (табл. 8). Мы уже указывали, что ядра с четным числом нуклонов обычно лишены магнитного момента, поэтому можно полагать, что как пара протонов, так и пара нейтронов в ядре не дает магнитного момента. Поскольку суммарный спин у всех этих трех ядер $I = \frac{1}{2}$, а $L = 0$, то суммарный магнитный момент, повидимому, обусловлен только самым непарным нуклоном, т. е. протоном у ${}_1\text{H}^3$ и нейтроном у ${}_2\text{He}^3$.

Таблица 8

Магнитные моменты простейших ядер

	$\mu_{\text{яH}}^{\text{max}}$	Z	N	I
${}_1\text{H}^1$	2,79276	1	0	$\frac{1}{2}$
${}_1\text{H}^3$	2,978643	1	2	$\frac{1}{2}$
${}_2\text{He}^3$	(—) 2,127414	2	1	$\frac{1}{2}$
${}_0\text{n}^1$	— 1,91280	0	1	$\frac{1}{2}$

Из этих соображений можно ожидать, что момент ${}_1\text{H}^3$ должен быть равен моменту ${}_1\text{H}^1$, а момент ${}_2\text{He}^3$ — моменту ${}_0\text{n}^1$. Однако в действительности этого нет. Если припомнить, что разность $|p_u| - |p_n| \sim p_n$, то любопытно выяснить, как меняется эта величина в ядрах ${}_1\text{H}^3$ и ${}_2\text{He}^3$. Разность

$$|p_{\text{H}^3}| - |p_{\text{He}^3}| \simeq p_n = 0,851229\mu_B.$$

Таким образом, момент простого протона при связывании в ядре изменяется незначительно: с $0,88\mu_B$ (для изолированных частиц) до $0,85\mu_B$. Между тем момент, вызываемый действием π^+ -мезонного облака, у ${}_1\text{H}^1$ равный $\mu_{\pi^+} \simeq 2,79\mu_B$, составляет у протона, связанного в ядре ${}_1\text{H}^3$, $\mu_{\pi^+} = 2,97\mu_B$, т. е. магнитный момент, вызванный π^+ -мезонным облаком, увеличивается на 70% при связывании протона с парой нейтронов в ядре ${}_1\text{H}^3$. Разумеется, эта модель является

грубо приближенной, и, следовательно, приведенные вычисления имеют лишь иллюстративный характер. Но они показывают все-таки, что связывание с ядром довольно сильно влияет на мезонное облако нуклона.

Попытки построения теории магнитных моментов ядер развивались до сих пор с двух диаметрально противоположных точек зрения.

Первая точка зрения заключается в том, что ядро представляется состоящим из „сердцевинки“, лишенной механического и магнитного моментов и содержащей четное число нуклонов, и одного внешнего непарного нуклона. В этом случае квантовое число суммарного механического момента ядра $I = l \pm \frac{1}{2}$, где l — орбитальное квантовое число непарного нуклона, и тогда

$$\begin{aligned} \mu_{\text{яH}}^{\text{max}} &= (\gamma_l l + \gamma_s) \hbar \quad \text{для } I = l + \frac{1}{2}; \\ \mu_{\text{яH}}^{\text{max}} &= \left[\gamma_l \frac{(l+1)(2l+1)}{2l+1} - \gamma_s \frac{2l-1}{2l+1} \right] \hbar \quad \text{для } I = l - \frac{1}{2}; \\ \text{для протонов } \gamma_l &= 1, \quad \text{для нейтронов } \gamma_l = 0, \\ \gamma_s &= 2,79; \quad \gamma_s = -1,91. \end{aligned}$$

Исходя из этих соображений, Шмидт^[51] впервые вычислил соответствующие теоретические значения моментов (табл. 9).

Таблица 9

**Значения $\mu_{\text{яH}}^{\text{max}}$, вычисленные по теории Шмидта
(в ядерных магнетонах Бора μ_B)**

	I	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
Нечетное число протонов Z	$I = l + \frac{1}{2}$	+2,79	+3,79	+4,79	+5,79	+6,79
	$I = l - \frac{1}{2}$	-0,24	+0,17	+0,88	+1,71	+2,52
Нечетное число нейтронов N	$I = l + \frac{1}{2}$	-1,91	-1,91	-1,91	-1,91	-1,91
	$I = l - \frac{1}{2}$	+0,64	11,15	+1,36	+1,49	+1,57

Вторая точка зрения, высказанная Маргенау и Вигнером^[52, 53], предполагает, что орбитальный момент принадлежит всему ядру

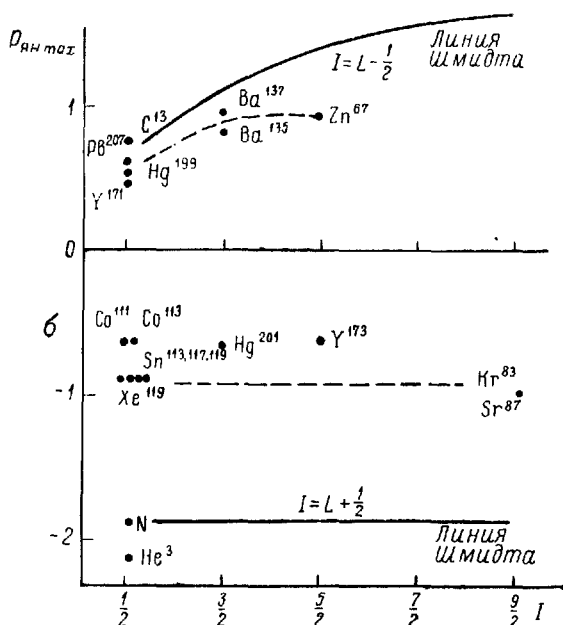
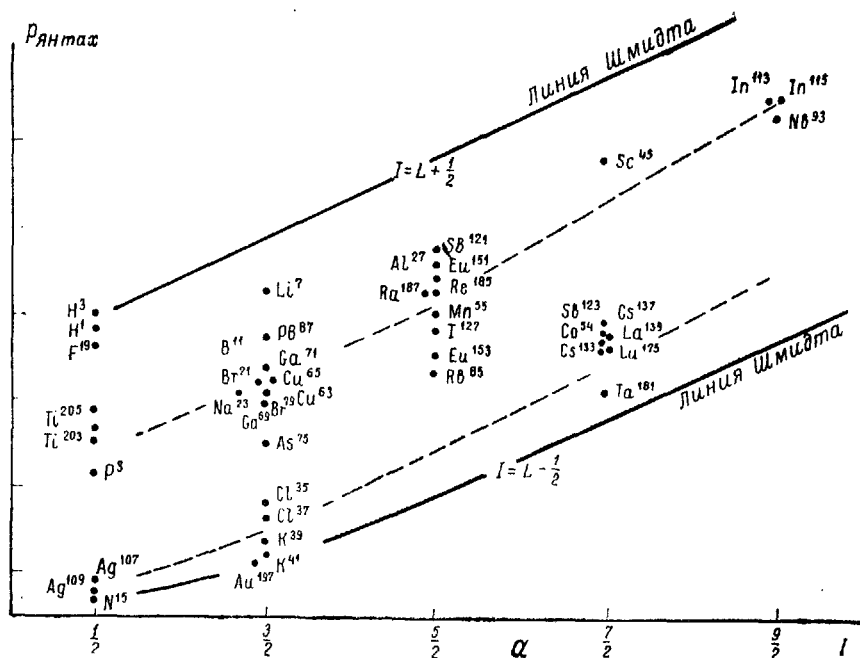


Рис. 24. Магнитные моменты ядер.

а — с нечетным Z , б — с нечетным N .

(„капельная модель“), а спиновый момент присущ лишь одной непарной частице. Расчет момента ядра в данном случае значительно сложнее, и мы его не приводим.

На рис. 24 а и б приведены экспериментальные значения ядерных моментов $\mu_{\text{я}}/\mu_{\text{мак}}$ как функций I [54]. При этом сплошные линии

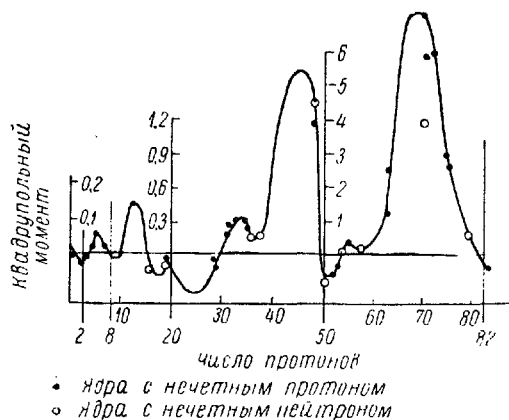


Рис. 25. Зависимость квадрупольных электрических моментов ядер от числа протонов.

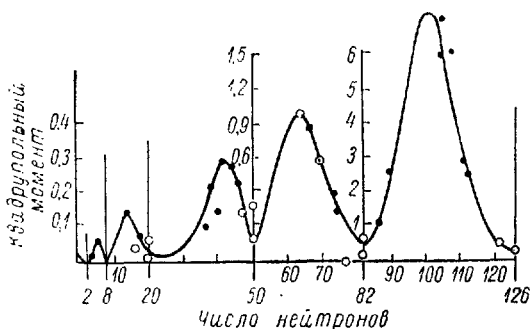


Рис. 26. Зависимость квадрупольных электрических моментов ядер от числа нейтронов.

соответствует предположению Шмидта о том, что ядро состоит из сферически симметричной „сердцевинки“ и отдельного „нечетного нуклона“ [55, 56].

Из опытных данных следует, что квадрупольные моменты Q достигают нуля или очень малых значений в тех ядрах, где все оболочки замкнуты или почти замкнуты (т. е. при числах нуклонов, близких к 2, 8, 20, 50 и 82). Всякий раз, когда новая оболочка только лишь начинает заполняться протонами, квадрупольный момент

проведены через значения моментов, вычисленные по теории Шмидта (так называемые линии Шмидта), а пунктирные линии — через значения моментов, вычисленные по теории Маргенау и Вигнера (так называемые линии Маргенау — Вигнера). Как явствует из рисунка, большая часть опытных данных заключена между этими теоретическими предельными линиями. Таким образом, ни одна из рассмотренных точек зрения не соответствует в полной мере действительности.

Это обстоятельство заставило физиков более тщательно рассмотреть свойства ядер и подвергнуть обстоятельной критике обе модели.

Исследование электрических квадрупольных моментов ядер Q показало, что наблюдаемое асимметричное распределение электрических зарядов в ядрах не соот-

Q принимает отрицательное значение. С дальнейшим возрастанием числа протонов в незаполненной оболочке Q становится положительным и также растет и достигает максимума при заполнении оболочки примерно на $2/3$, а затем снова падает. Примерно такой же ход имеют квадрупольные моменты с заполнением оболочек нейтронами (рис. 25, 26). Как известно, ядро с положительным квадрупольным моментом обладает вытянутой формой вдоль оси спина; ядро с отрицательным квадрупольным моментом сплющено вдоль оси спина. Из сопоставления квадрупольных и магнитных моментов у пар изотопов, обладающих одинаковым спином I [55], можно видеть, что, при прочих равных условиях, чем сильнее вытянуто ядро вдоль оси, тем больше его магнитный момент.

Отношение $r = \left(\frac{P_{1ЯH_{\max}}}{P_{2ЯH_{\max}}} \right) : \left(\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \right)$, или соответственно $\left(\frac{P_{2ЯH_{\max}}}{P_{1ЯH_{\max}}} \right) : \left(\left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| \right)$, остается примерно постоянным (табл. 10).

Таблица 10

Соотношение между квадрупольными и магнитными моментами ядер

Пары изотопов	$P_{1ЯH_{\max}}/P_{2ЯH_{\max}}$	Q_1/Q_2	Знак Q	Отношение r
Ci ³⁵ /Ci ³⁷	1,20	1,28	—	1,07
Cu ⁶³ /Cu ⁶⁵	0,94	1,00	—	1,12
Ga ⁶⁹ /Ga ⁷¹	0,79	1,58	+	1,24
Br ⁷⁹ /Br ⁸¹	0,93	1,20	+	1,12
Eu ¹⁵¹ /Eu ¹⁵³	2,24	0,48	+	1,08
Re ¹⁸⁵ /Re ¹⁸⁷	0,99	1,08	+	1,07
Среднее . . .				1,12

На основании этих данных было высказано предположение [56], что нечетная частица в ядре поляризует сердцевину ядра. Такое предположение весьма правдоподобно, так как поляризация приводит к уменьшению свободной энергии системы. На основе этого предположения было сделано несколько попыток теоретического расчета магнитных моментов ядер. Попытки эти отличаются друг от друга принятыми гипотезами относительно характера связи между непарным нуклоном и сердцевиной ядра, что приводит к различным вычисленным значениям моментов. Какая из упомянутых гипотез справедлива, до сих пор остается неясным.

Мы уже указывали, что, поскольку магнитные моменты индивидуальных нуклонов — протона и нейтрона — являются результатом виртуального динамического равновесия, то естественно ожидать, что это равновесие может смещаться в ту или другую сторону при

связывании нуклонов в ядре, в зависимости от характера и величины их взаимодействия друг с другом. Ф. Блох [58] попытался применить эту точку зрения к нечетно-четным ядрам. Метод вычисления Блоха заключался в следующем. Магнитный момент ядра

$$\mu_{\text{я}} = \gamma_{\text{я}} I \hbar.$$

Если, следуя Шмидту, полагать, что момент ядра обусловлен именно этим одним нуклоном, то $I = l \pm \frac{1}{2}$, т. е.

$$\mu_{\text{яH}_{\text{max}}} = \gamma_{\text{я}} \left(l \pm \frac{1}{2} \right) \hbar = \mu_L \pm \mu'_n, \quad \text{или} \quad \mu_L \pm \mu'_n,$$

где $\mu'_n < \mu_n$ и $\mu'_n < \mu_n$ называются „эффективными моментами“ протона или нейтрона соответственно. Имея в виду, что $I = l \mp \frac{1}{2}$, получаем:

$$\mu'_n = \mu_{\text{я}} - \mu_L = \mu_{\text{я}} - \gamma_{\text{я}} \left(l \mp \frac{1}{2} \right) \hbar,$$

$$\mu'_n = \mu_{\text{я}} - \mu_L = \mu_{\text{я}} - \gamma_{\text{я}} \left(l \mp \frac{1}{2} \right) \hbar.$$

Согласно квантовой теории, для μ'_n и μ'_n вычисляются следующие выражения:

l	μ'_n	μ'_n
$l - \frac{1}{2}$	$\mu_{\text{я}} - \left(l + \frac{1}{2} \right) \hbar$	$\mu_{\text{яH}_{\text{max}}}$
$l + \frac{1}{2}$	$\left[\left(l + \frac{3}{2} \right) - \mu_{\text{я}} \left(l + \frac{1}{l} \right) \right] \hbar$	$-\left(l + \frac{1}{l} \right) \mu_{\text{яH}_{\text{max}}} \hbar$

Таким образом, зная для каждого ядра экспериментальные значения $\mu_{\text{яH}_{\text{max}}}$ и I , Блох вычислил

$$\Delta \mu_n = \mu_n - \mu'_n, \quad -\Delta \mu_n = \mu_n - \mu'_n;$$

полученная таким образом кривая зависимости $\Delta \mu_n$ и $\Delta \mu_n$ от нечетного числа нуклонов N' в ядре (вплоть до $N' = 83$) вскрыла любопытные закономерности (рис. 27). Во-первых, вплоть до $N' = 40$ ход $\Delta \mu_n$ и $\Delta \mu_n$ примерно совпадает, во-вторых, кривая обнаруживает периодичность, причем периоды явно соответствуют заполнению оболочек при $N' = 2, 8, 20, 50, 82$.

Анализ кривой, полученной Блохом для $\Delta \mu_n$ и $\Delta \mu_n$, показывает, что наибольшее „угнетение“ $\Delta \mu$ момента имеет место по середине между

заполненными оболочками. Минимумы „угнетения“ момента соответствуют приближению оболочки к заполненному состоянию, т. е. к наиболее прочной конфигурации.

Кроме того, средняя линия, приведенная на графике, достигает $\Delta p \cong 1$ при $N' = 20$. Значения $|p_\pi - 1|$ и p_n для Δp изображают границы, при которых аномальный магнитный момент нуклона полностью „угнетается“, т. е. $\alpha \rightarrow 0$. Почти все экспериментальные точки лежат между нулем и этими границами, что свидетельствует о том, что „угнетение“ момента, т. е. снижение вероятности вир-

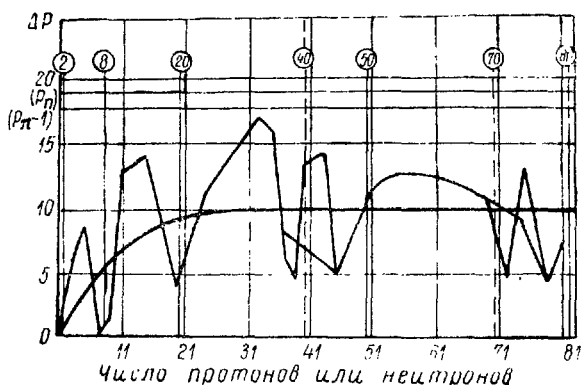


Рис. 27. Зависимость Δp от числа (нечетного) протонов или нейтронов в ядре (по Блоху).

Вертикальные прямые с кружками — оболочки и субоболочки (пунктир).

туальных переходов, является весьма распространенным в периодической системе.

Попытки вычислить магнитные моменты ядер на основе гипотезы о частичном „выключении“ моментов нуклонов были предприняты несколькими авторами. Миазава [59] показал, что в ядерном веществе должно непременно происходить подавление процессов испускания мезонов, а это, в свою очередь, влечет за собою частичное „выключение“ нуклонных моментов. Численная разработка этой проблемы, однако, не привела пока к удовлетворительным результатам. Некоторые авторы придерживаются того мнения, что наибольшее возможное уменьшение нуклонных моментов в ядерном веществе недостаточно для объяснения отклонений опытных данных от теории Шмидта [60].

Мы попытались выяснить зависимость между магнитными моментами и энергией связи на примере изотопов, имеющих одинаковое нечетное число протонов или нейтронов и одинаковые I и находящихся в одинаковом квантовом состоянии.

В табл. 11а приведены ядра с нечетным числом протонов, в табл. 11б — ядра с нечетным числом нейтронов. Данные о магнитных моментах, спинах I и состояниях ядер заимствованы нами

Таблица 11а

Ядра с нечетным числом протонов

Ядро	Z	N	I	Состояние по схеме Эльзассера	Магнитный момент $\mu_{ЯН_{max}}$ в μ_B (цифры округлены)	Энергия связи непарного нуклона ($Мэв$)
$^{17}_{17}\text{Cl}^{35}$	17	18	$\frac{3}{2}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	0,822	6,31
$^{17}_{17}\text{Cl}^{37}$	17	20	$\frac{3}{2}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	0,684	8,46
$^{19}_{19}\text{K}^{39}$	19	20	$\frac{3}{2}$	$2S_{\frac{1}{2}}$	0,391	6,46
$^{19}_{19}\text{K}^{41}$	19	22	$\frac{3}{2}$	$2S_{\frac{1}{2}}$	0,214	8,053
$^{29}_{29}\text{Cu}^{63}$	29	34	$\frac{3}{2}$	$4f_{\frac{5}{2}}$	2,226	5,8
$^{29}_{29}\text{Cu}^{65}$	29	36	$\frac{3}{2}$	$4f_{\frac{5}{2}}$	2,386	7,3
$^{31}_{31}\text{Ga}^{69}$	31	38	$\frac{3}{2}$	$4f_{\frac{5}{2}}$	2,017	6,7
$^{31}_{31}\text{Ga}^{71}$	31	40	$\frac{3}{2}$	$4f_{\frac{5}{2}}$	2,561	7,7
$^{35}_{35}\text{Br}^{79}$	35	44	$\frac{3}{2}$	$3p_{\frac{3}{2}}$	2,106	6,1
$^{35}_{35}\text{Br}^{81}$	35	46	$\frac{3}{2}$	$3p_{\frac{3}{2}}$	2,270	7,4
$^{47}_{47}\text{Ag}^{107}$	47	60	$\frac{1}{2}$	$5g_{\frac{9}{2}}$	— 0,113	5,7
$^{47}_{47}\text{Ag}^{109}$	47	62	$\frac{1}{2}$	$5g_{\frac{9}{2}}$	— 0,130	6,3
$^{49}_{49}\text{In}^{113}$	49	64	$\frac{9}{2}$	$5g_{\frac{9}{2}}$	5,522	6,15
$^{49}_{49}\text{In}^{115}$	49	66	$\frac{9}{2}$	$5g_{\frac{9}{2}}$	5,534	6,90
$^{81}_{81}\text{Tl}^{203}$	81	122	$\frac{1}{2}$	$6h_{\frac{9}{2}}$	1,611	6,0
$^{81}_{81}\text{Tl}^{205}$	81	124	$\frac{1}{2}$	$6h_{\frac{9}{2}}$	1,627	6,5

Таблица 116

Ядра с нечетным числом нейтронов

Ядро	N	Z	I	Состояние по схеме Эльзассера	Магнитный момент в μ_N (цифры округлены)	Энергия связи непарного нейтрона (Мэв)
$^{111}_{48}\text{Cd}$	65	48	$1/2$	$4d_{\frac{8}{2}}$	— 0,620	6,74
$^{115}_{50}\text{Sn}$	65	50	$1/2$	$4d_{\frac{8}{2}}$	— 0,913	7,9

из табл. 7. Данные об энергии связи непарного нуклона для изотопов Cl и K рассчитаны по таблице масс Б. С. Желепова и Л. С. Зыряновой [370], а для всех остальных ядер почерпнуты из таблиц В. А. Кравцова [371, 372].

Рассмотрение таблиц показывает, что только у ядер $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$, $^{89}_{19}\text{K}$ и $^{41}_{19}\text{K}$ уменьшение абсолютного значения магнитного момента идет параллельно с возрастанием связи непарного нуклона. Напротив, у всех остальных изотопических пар нечетно-четных ядер возрастание связи непарного нуклона с ядром, вероятно, сопровождается увеличением абсолютного значения магнитного момента.

Таким образом, рассмотрение изотопических пар приводит к тому же заключению, что и анализ рис. 27, а именно: „угнетение“ моментов протона или нейтрона в ядре, повидимому, тем меньше, чем прочнее связь.

Мы рассматривали до сих пор лишь ядра, у которых имелось либо нечетное Z при четном N , либо нечетное N при четном Z . Обратимся теперь к так называемым нечетно-нечетным ядрам, имеющим как нечетное Z , так и нечетное N (табл. 12а).

Спин $I = 1$ ядра дейтона ^2_1H можно рассматривать как результат сложения спина протона и спина нейтрона, равных каждый $1/2$. Магнитный момент нейтрона отрицателен, т. е. антипараллелен его спину. В таком случае магнитный момент дейтона должен являться разностью абсолютных значений p_{π} и p_n .

В действительности,

$$|p_{nH_{\max}}| - |p_{\pi H_{\max}}| = 2,79276 - 1,91280 = +0,87996$$

вместо экспериментального значения $+0,857354$.

Аналогично можно интерпретировать магнитный момент ^6_3Li , как происходящий от непарного протона и непарного нейтрона, спины которых ориентированы параллельно друг другу, а орбитальные моменты антипараллельны. Магнитный момент ^6_3Li несколько

Таблица 12 а

Нечетно-нечетные ядра [368, 434]

Ядро	Z	N	I	Орбитальное квантовое число L	$P_{яH_{max}}$
${}^1_1\text{H}^2$	1	1	1	0	$0,857354 \pm 9$
${}^3_3\text{Li}^6$	3	3	1	1	$0,82189 \pm 4$
${}^5_5\text{B}^{10}$	5	5	3	1	$1,80066 \pm 15$
${}^7_7\text{N}^{14}$	7	7	1	1	$0,40369 \pm 3$
${}^{11}_{11}\text{Na}^{22}$	11	11	3	2	$1,74582 \pm 22$
${}^{11}_{11}\text{Na}^{24}$	11	13	4	2	$1,688 \pm 5$
${}^{17}_{17}\text{Cl}^{36}$	17	19	2	2	0,9
${}^{19}_{19}\text{K}^{40}$	19	21	4	2	$-1,2982 \pm 4$
${}^{19}_{19}\text{K}^{42}$	19	23	2	2	$-1,137 \pm 5$
${}^{37}_{37}\text{Rb}^{86}$	37	49	2	3	$-1,69 \pm 1$
${}^{55}_{55}\text{Cs}^{134}$	55	79	4	4	$2,96 \pm 1$
${}^{71}_{71}\text{Lu}^{176}$	71	105	≥ 7	4,5	$4,2 \pm 8$

Таблица 12 б

Нечетно-нечетные изотопы калия

Ядро	Z	N	I	$P_{яH_{max}}$	Энергия связи пары протон — нейтрон в $Mэв$
${}^{19}_{19}\text{K}^{40}$	19	21	4	$-1,2982$	14,1
${}^{19}_{19}\text{K}^{42}$	19	23	2	$-1,137$	15,3

ближе к $|p_{пH_{max}}| - |p_{нH_{max}}|$, чем момент ${}^1_1\text{H}^2$. Разностью абсолютных значений $p_{пH_{max}}$ и $p_{нH_{max}}$ является и момент ${}^7_7\text{N}^{14}$, где также $I = 1$. Но в этом случае результирующий магнитный момент сильно занижен против $|p_{пH_{max}}| - |p_{нH_{max}}|$.

Иная картина вырисовывается в ядрах ${}^5_5\text{B}^{10}$ и ${}^{11}_{11}\text{Na}^{22}$, у которых $I = 3$. У ядра ${}^5_5\text{B}^{10}$ как непарный нейтрон, так и непарный протон должны обладать орбитальным моментом $l = 1$, поэтому результирующий $I = 3$ мог бы являться результатом параллелизма орбитальных и спиновых моментов ($I = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}$). Однако у ядра ${}^{11}_{11}\text{Na}^{22}$ орбитальные моменты непарных нуклонов $l = 2$, значит, спин $I = 3$ здесь никак нельзя объяснить параллелизмом всех моментов. Характерно, что у ${}^5_5\text{B}^{10}$ и ${}^{11}_{11}\text{Na}^{22}$ не только тождественны спины, но и магнитные моменты численно близки,

Это показывает, что магнитные моменты этих ядер имеют какое-то общее происхождение.

В табл. 126 приведены данные о магнитных моментах нечетно-нечетных изотопов ${}^{19}\text{K}^{40}$ и ${}^{19}\text{K}^{42}$ и о связи пары протон—нейтрон. Вайсман предположил [37], что нечетно-нечетные (дважды нечетные) ядра построены таким образом, что протоны (в количестве Z) образуют одну группу с групповым магнитным моментом $P_{ZH\max}$, соответствующим данному Z , а нейтроны (в количестве $N = A - Z$) образуют другую группу со своим моментом $P_{NH\max}$, и что результирующие моменты складываются, откуда

$$I = I_Z + I_N, \quad P_{яH\max} = P_{ZH\max} + P_{NH\max}.$$

Значения $P_{ZH\max}$ и $P_{NH\max}$ Вайсман почерпнул из опытных данных о моментах нечетно-четных и четно-нечетных ядер, у которых магнитный момент, по всей вероятности, обусловлен только соответственно нечетной группой нуклонов. Результаты вычислений Вайсмана приведены в табл. 13.

Таблица 13

Моменты нечетно-нечетных ядер, вычисленные по схеме Вайсмана

Ядро	I	Предполагаемые значения групповых квантовых чисел		$P_{ZH\max}$	$P_{NH\max}$	$P_{ZH\max} + P_{NH\max}$	$P_{яH\max}$ экспер.
		I_Z	I_N				
H^2	1	$1/2$	$1/2$	2,79	— 1,91	0,88	0,86
Li^6	1	$1/2$	$1/2$	2,79	— 1,91	0,88	0,82
B^{10}	3	$3/2$	$3/2$	2,69	— 1,18	1,51	1,80
N^{14}	1	$1/2$	$1/2$	— 0,28	0,70	0,42	0,40
N^{22}	3	$3/2$	$3/2$	2,22	(0—0,6)?	(1,62)	1,74

Таким образом, видно, что эта схема, несмотря на свою, вероятно, чрезмерную простоту, не слишком противоречит опытным данным. Более тонкие методы расчета моментов не дают пока лучшего согласия с опытными данными.

Нордгейм [61], подробно рассмотрев опытные данные по β -распаду, сформулировал следующие эмпирические правила относительно взаимодействия нечетных протонных и нейтронных групп.

1. Конфигурации нейтронов и протонов в нечетно-нечетных ядрах аналогичны конфигурациям в ядрах с нечетным A и с тем же числом нуклонов в нечетной группе частиц.

2. Если нечетные нейтронные и протонные группы принадлежат различным группам Шмидта, то спин ядра I равен разности результирующих спинов этих групп, т. е. если спины групп соответствуют $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$ и $j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}$, то результирующий спин $I = |j_1 - j_2|$.

3. Если нечетные нейтронные и протонные группы принадлежат к одной и той же группе Шмидта, то спин ядра больше минимального возможного спина и, повидимому, равен сумме результирующих спинов, т. е., если спины групп соответствуют

$$j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2},$$

то

$I > |j_1 - j_2|$ и нередко близок $|j_1 + j_2|$.

Заканчивая рассмотрение вопроса о магнетизме атомных ядер, необходимо подчеркнуть, что почти все упомянутые здесь экспериментальные данные относятся к более или менее стабильным изотопам и к ядрам, находящимся в нормальном состоянии. Однако уже предложены и осуществляются новые экспериментальные методы исследования, позволяющие измерять магнитные моменты возбужденных ядер [435, 436].

§ 3. Применение ядерного резонанса к изучению строения химических соединений

Мы уже упоминали при изложении резонансных методов исследования магнитных свойств ядер, что ядерные резонансные пики смещаются или размываются в результате межатомных взаимодействий, и это обстоятельство открывает интересные возможности для изучения строения химических соединений.

Принцип этих методов заключается в том, что на исследуемое ядро, расположенное в молекуле или кристалле, действуют окружающие атомы, создавая свое внутреннее магнитное поле H_z , налагающееся на внешнее поле H .

Наглядным примером таких воздействий может служить резонанс протонов в этиловом алкоголе. Вместо одного резонансного

пики, соответствующего действию внешнего поля H на протоны, в молекуле $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ наблюдаются [63] три пика (рис. 28). Они соответствуют трем различным положениям протонов в этой молекуле, а именно: 1) метиловой группе CH_3 , 2) группе CH_2 и

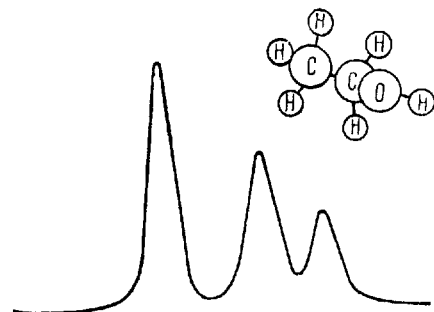


Рис. 28. Максимумы резонанса от протонов в CH_3 , в CH_2 и в OH .

3) гидроксильной группе OH. Поскольку протонов в группе CH_3 — 3, в группе CH_2 — 2, в гидроксильной группе OH — 1, то и интенсивности соответствующих пиков относятся друг к другу как 3 : 2 : 1. Положение пиков позволяет определить расстояние между ядрами в молекуле из данных о внутреннем магнитном поле H_i .

Другой отчетливый пример дают исследования различных соединений, содержащих ядро азота. Так, например [64], исследование резонанса ядра ${}^{14}\text{N}$ в молекуле NH_4NO_3 обнаруживает два резонансных пика, очевидно, соответствующих двум различным положениям атома азота в этой молекуле. Действительно, исследования $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и HNO_3 в отдельности показали, что в каждом из этих соединений появляются одиночные резонансные пики азота, положение которых приблизительно соответствует группе аммония NH_4 и группе NO_3 . Было также замечено, что при прибавлении к раствору NH_4NO_3 парамагнитной соли MnCl_2 положение пиков смещается в зависимости от концентрации хлористого марганца.

На рис. 29 приведены также данные о смещении резонанса ядра ${}^{19}\text{F}$ в зависимости от химической связи [61]. Все приведенные здесь соединения, кроме $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, исследовались в водных растворах.

Сильная зависимость положения резонансного пика от характера связи и от концентрации раствора была обнаружена в соединениях Tl. Вместе с тем, в соединениях Cs эта зависимость весьма слаба. Повидимому, причины этого резкого различия между ионами Tl^+ и ионами Cs^+ заключаются в том, что ионы Cs^+ обладают замкнутой структурой инертного газа и не образуют сложных комплексов, свойственных таллию в растворах [68].

В перечисленных и многих других работах рассматривалось смещение резонансного пика. Большой экспериментальный материал собран в отношении ширины резонансных пиков. В этом отношении представляют интерес, например, исследования хлористого и фтористого аммония (NH_4Cl и NH_4F). Известно, что в кристаллах этого соединения наблюдаются так называемые фазовые λ -переходы. Ниже λ -точки ионы аммония жестко закреплены в кристаллической решетке. Выше λ -точки они получают свободу вращения. В NH_4Cl λ -точка лежит при $-30,5^\circ\text{C}$, в NH_4F она наблюдается около -42°C . Исследования резонанса обнаружили, что ниже λ -точки резонансный пик значительно шире, чем выше λ -точки [68, 48]. Это

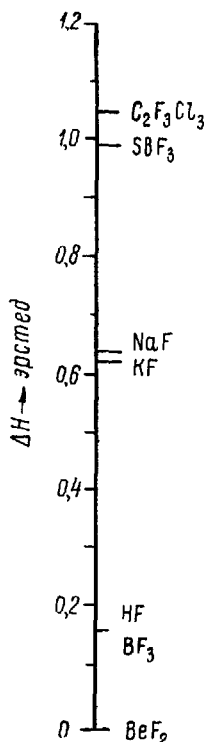


Рис. 29. Смещение частоты ядерного резонанса в зависимости от химической связи.

объясняется тем, что при появлении свободы вращения иона внутренние поля, действующие на ядро азота, в среднем сглаживаются. При „замерзании“ молекул в кристалле на различные ионы аммония действуют несколько отличные поля, смещающие резонансную частоту в разные стороны от ν_0 . Столь же резко меняется ширина резонансного пика в твердом метане CH_4 вблизи $20,4^\circ \text{C}$ (λ -точка). В аналоге метана CH_3D , имеющем λ -точку вблизи $22,6^\circ \text{C}$, при нагревании ширина пика уменьшается в 10 раз [69].

Влияние окружающих атомов на ширину резонансного пика приводит к зависимости ширины пика от направления в кристаллах. Такого рода анизотропия наблюдается, например, в кристаллах CaF_2 [70].

Весьма сложную структуру резонансного „сигнала“ в зависимости от частоты обнаруживает твердый водород. В основном она объясняется наличием в кристалле двух видов молекулы водорода: ортоводорода (спины обоих протонов параллельны друг другу) и параводорода (спины протонов антипараллельны).

Интересный пример взаимодействия магнитных спинов ядер в довольно сложной молекуле был обнаружен при изучении моментов ядра Sb^{121} [64]. Резонанс ядра Sb^{121} в растворе NaSbF_6 обнаруживает 7 компонентов.

Возникла широкая дискуссия по вопросу о происхождении этого мультиплета в резонансе. Не подлежит никакому сомнению, что мультиплет свидетельствует о взаимной связи момента ядра Sb^{121} с моментами ядер F в ионе $[\text{SbF}_6]^-$. Повидимому, связь эта осуществляется не непосредственно, как вначале предполагалось [64], а косвенно, через посредство электронов [65, 66]. Это явление было наблюдаено и на некоторых других молекулах.

Все эти факты показывают, что ядерный резонанс может быть широко использован для исследования внутримолекулярных и внутрикристаллических магнитных полей, для изучения строения молекул, кристаллов, жидкостей. Многочисленные примеры такого рода исследований опубликованы в работах [487 -- 412].

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

СЛАБОМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛАБОМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для экспериментального исследования магнитных свойств молекул может быть применен рассмотренный нами в разд. II, гл. I метод молекулярных пучков в различных вариантах. Однако ввиду наличия у изолированных молекул в парах вращательного движения, интерпретация полученных результатов оказывается нередко весьма сложной.

Этими обстоятельствами объясняется, почему метод отклонения молекулярного пучка в неоднородном магнитном поле не получил широкого применения для измерения магнитных свойств молекул.

Большие экспериментальные трудности в осуществлении этого метода не искупаются, в случае молекул, ценностью получаемых результатов. Но если к изолированным молекулам (как полярным, так и неполярным) метод молекулярного пучка применим хотя бы в принципе, то к индивидуальным ионам он вообще неприменим.

Поэтому исследования магнитных свойств и молекул и ионов проводятся обычно путем измерения магнитной восприимчивости либо газов и паров, либо жидкостей, особенно растворов, содержащих данного вида молекулы или ионы. В ряде случаев, когда известно, что при сжижении молекулярного пара не происходит ассоциации молекул, возможно определять магнитные свойства изолированных молекул на основании изучения чистых жидкостей. В какой мере правомерны выводы относительно свойств изолированных молекул, делаемые различными авторами из такого рода исследований, мы обсудим далее на отдельных примерах.

Магнитные свойства газов, паров и молекулярных жидкостей зависят от магнитных свойств изолированной частицы (атома или молекулы). Пользуясь теоретическими формулами и представлениями, мы можем судить о свойствах молекул на основании опытных данных о магнитной восприимчивости такого рода совокупности частиц.

Что касается соединений с полярной связью, то исследование их в твердом или жидком состоянии или в виде растворов позволяет

судить о магнитных свойствах ионов. Однако определение этим путем свойств изолированного иона оказывается нередко значительно сложнее, чем выяснение свойств неполярной молекулы или атома. Вопрос о свойствах ионов неотделим от вопроса об их взаимодействиях друг с другом и со средой в кристаллах и в растворах.

Исследование магнитных свойств соединений с металлической связью дает нам сведения о кристалле, о поликристаллическом материале и жидком металле в целом.

Ниже мы рассмотрим некоторые наиболее распространенные методы прецизионного измерения магнитной восприимчивости слабомагнитных веществ.

§ 1. Метод измерения силы, действующей на исследуемое тело в неоднородном магнитном поле (метод Фарадея)

В неоднородном магнитном поле малый исследуемый образец массы m и восприимчивости χ (на 1 г) испытывает силу f_x (предполагается, что образец достаточно мал, чтобы $\frac{d(H^2)}{dx}$ не изменялся существенным образом на протяжении образца):

$$f_x = m\chi H \frac{dH}{dx} = \frac{1}{2} m\chi \frac{d(H^2)}{dx}. \quad (\text{III. 1})$$

Измерение этой силы позволяет определить χ , если в данной точке известна величина $\frac{d(H^2)}{dx}$ или если измерительный прибор соответ-

ствующим образом прокалиброван.

Ясно, что сила f_x может быть измерена разнообразными способами.

Наиболее распространены два аппарата для измерения этой силы: крутильные весы, впервые предложенные Кюри и Шеневэ [71], и маятниковые весы, изобретенные Вейссом и Фозксом [72]. Оба эти прибора неоднократно видоизменялись и совершенствовались.

На рис. 30 изображены чувствительные крутильные весы. Однако, как видно из рисунка, такого рода весы малоустойчивы, так

Рис. 30. Чувствительные крутильные весы.

как они имеют фактически две степени свободы вращательного движения. Для того чтобы избежать этого недостатка, Я. Г. Дорфманом и И. К. Кикоиным [74] были сконструированы наклонные крутильные весы (рис. 31). Весы представляют собою стеклянную кре-

стовину $ABCD$, подвешенную на натянутых ленточках S из фосфористой бронзы. Исследуемое вещество расположено в O . Для наблюдения отклонения весов служит зеркальце Z . Отклонение весов компенсируется посредством крутильного момента между маленьким, жестко закрепленным, постоянным магнитиком $M'M'$ и катушкой K , по которой пропускается соответствующей силы ток, подводимый через нити подвеса. Чувствительность таких крутильных весов может быть сделана весьма высокой. Для измерений при низких или высоких температурах весы могут быть заключены в вакуированный кожух.

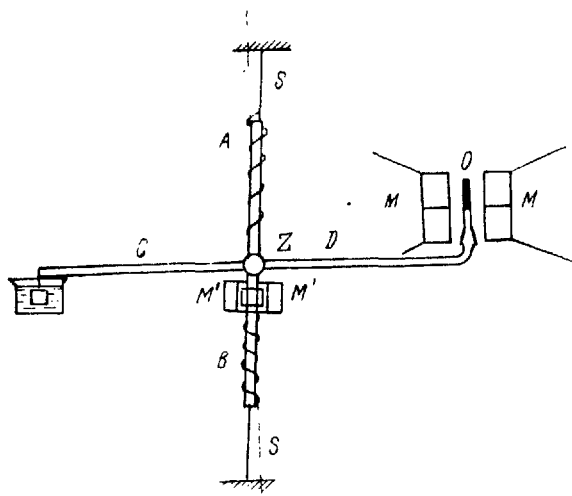


Рис. 31. Наклонные крутильные весы.

На рис. 32 изображены примененные Я. Г. Дорфманом и С. К. Сидоровым маятниковые весы с электромагнитной компенсацией и фотоэлектрической регистрацией [·³].

Рейка R , подвешенная на тонких нитях S , имеет возможность свободно качаться вправо и влево в плоскости чертежа. На левом конце рейки R укреплен ампула a с исследуемым веществом, помещенная в магнитное поле, создаваемое электромагнитом (рис. 33). На правом конце рейки укреплен постоянный магнитик M , который втягивается или выталкивается соленоидом K . Во избежание воздействия на них электромагнита соленоид K и магнитик M заключены в магнитную защиту. Колебания весов демпфируются демпфером D .

Сдвиг рейки R , вызванный действием поля на образец, приводит к смещению решетки r_1 , укрепленной на рейке относительно покоящейся решетки r_2 . Свет от лампочки L_1 проходит через обе решетки и падает на фотозадачу F_1 . Взаимное перекрывание решеток меняет интенсивность освещения. Для уничтожения фототоков „темноты“

поставлен второй фотоэлемент F_2 , включенный навстречу первому. Чувствительность фотоэлектрической схемы при не очень тщательно изготовленных решетках имеет максимальное значение, когда решетки перекрываются наполовину.

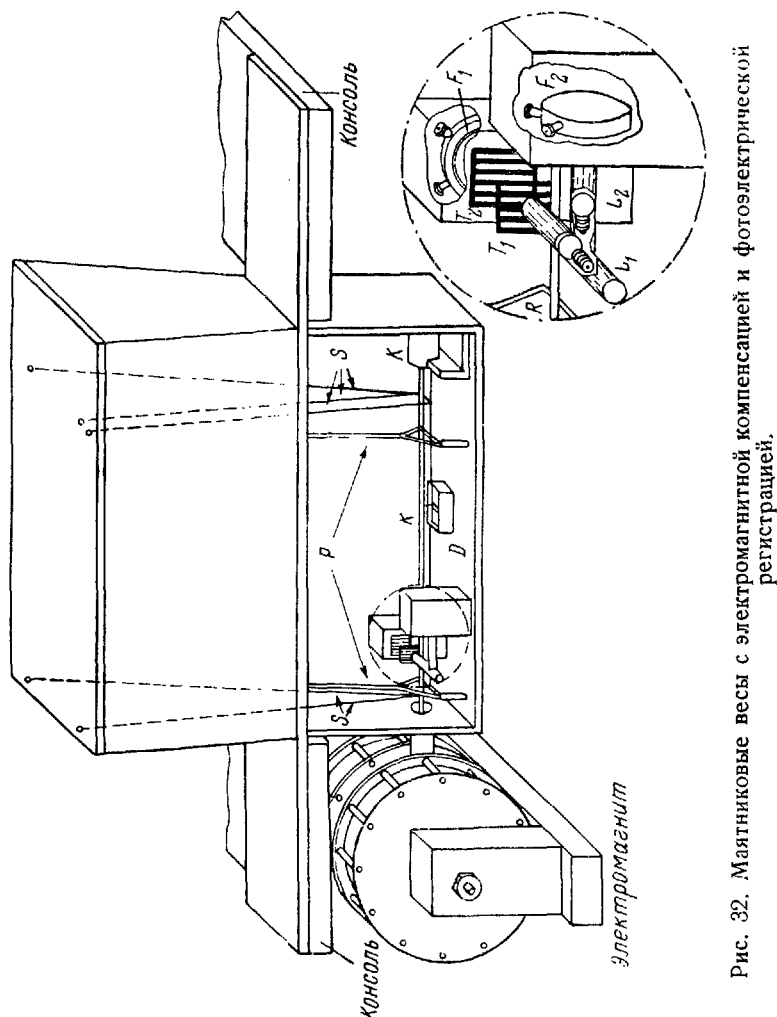


Рис. 32. Маятниковые весы с электромагнитной компенсацией и фотоэлектрической регистрацией.

Для работы как с крутильными, так и с маятниковыми весами применяются полюсные наконечники (рис. 34), в которых $\frac{d(H^2)}{dx}$ имеет постоянное значение на протяжении 5—10 мм вблизи O . (Это способствует повторимости измерений). Если h — длина под-

веса рейки, то под действием магнитной силы f_x рейка смещается на длину Δl , и нить составляет с вертикалью малый угол α :

$$\Delta l = h \operatorname{tg} \alpha \cong h \alpha.$$

При этом сила f_x уравнивается силой тяжести.

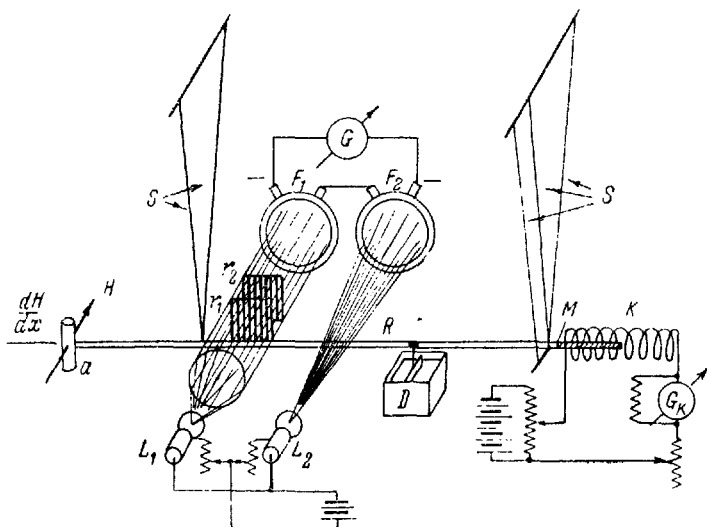


Рис. 33. Схема устройства фотоэлектрической регистрации и электромагнитной компенсации маятниковых весов.

Если полная масса рейки вместе с образцом равна M , то

$$f_x = Mg \sin \alpha \cong Mg \alpha,$$

откуда

$$\Delta l = f_x \frac{h}{Mg}. \quad (\text{III. 2})$$

При $h \cong 50$ см и $M \cong 100$ г сила f_x в одну дину вызывает смещение рейки примерно на 5 микрон. Весы приходится градуировать по какому-либо эталонному веществу. Необходимо учитывать действие поля на пустую ампулу.

Я. Г. Дорфманом и И. К. Кикоиным [4] предложена конструкция ампулок и полюсных наконечников, позволяющая исключить действие материала ампулки (рис. 35 и 36). Как видно из рисунков, полюсные наконечники имеют такую форму, что градиент поля в верхней части направлен по оси $-x$, а в нижней — по оси $+x$, причем в некоторой части межполюсного пространства численная величина

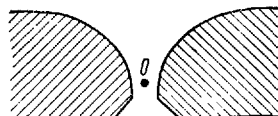


Рис. 34. Полюсные наконечники электромагнита с постоянным значением $\frac{d(H^2)}{dx}$ вблизи точки O .

$\frac{d(H^2)}{dx}$ остается строго постоянной вдоль оси z . Если верхняя и нижняя части ампулки совершенно одинаковы, то пустая ампулка испытывает в верхней и в нижней частях равные, но взаимно противоположные силы $\pm f_x = \gamma_{\text{амп}} m_{\text{амп}} H \frac{dH}{dx}$, и, следовательно, весы остаются в покое. При заполнении верхней или нижней части ампулки весы измеряют силу, действующую только на изучаемое вещество и не зависящую от вещества ампулки.

Основным источником погрешности метода Фарадея, в самых разнообразных его формах, является смещение нулевого положения исследуемого образца от опыта к опыту. Поскольку в этом методе

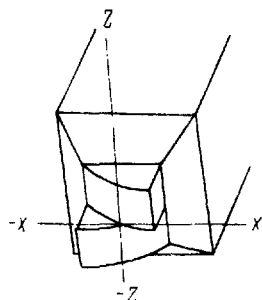


Рис. 35. Конструкция полюсных наконечников электромагнита для исключения действия материала ампулки.

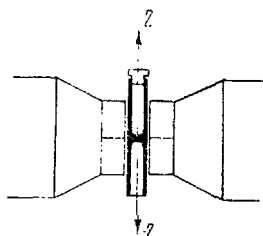


Рис. 36. Конструкция ампулки, позволяющая исключать действие ее материала.

поле должно быть неоднородным, смещение нулевого положения образца неизбежно связано с некоторым изменением действующей силы и влечет за собою погрешность в ее измерении.

§ 2. Метод измерения восприимчивости неподвижно укрепленного образца (метод Зилова)

Введение пара- или диамагнитного тела в строго однородное магнитное поле нарушает его однородность вследствие намагничивания тела. Если напряженность однородного поля равна H , а восприимчивость 1 см^3 вещества равна χ , то намагниченный образец объема V приобретает магнитный момент $|p| = \chi H V$. Таким образом, на однородное поле H накладывается поле H' магнитного диполя с моментом p . Излагаемый метод измерения χ сводится к измерению момента p .

Этот метод был впервые предложен и применен П. А. Зиловым [45] для измерения магнитных свойств жидкостей. В качестве внешнего поля H использовалось поле Земли. Поле намагниченного в земном поле образца измерялось по отклонению аstaticеской системы магнитных стрелок. Система эта подвешивалась на тонкой

нити приблизительно перпендикулярно магнитному меридиану. Снизу подносился сосуд с жидкостью. Астазия нарушалась, и система поворачивалась. Этот метод усовершенствован П. Л. Капицей и Вэбстером [6] следующим образом. В межполюсном пространстве большого электромагнита создается сильное магнитное поле H , однородное с точностью до $\frac{1}{1000}$ в большом объеме (рис. 37). В этом простран-

стве помещен железный стерженек C , способный поворачиваться около горизонтальной оси, закручивая при этом короткую натянутую металлическую нить. Внесение железного стерженька, разумеется, нарушает однородность поля H , создавая дополнительное поле H' . Если теперь поместить около стерженька изучаемый объект массы m и восприимчивости χ (на 1 г), то, оказавшись в неоднородном поле, этот объект будет испытывать на себе силу

$$f = \chi m (H + H') \frac{dH'}{dx}, \quad (\text{III. 3})$$

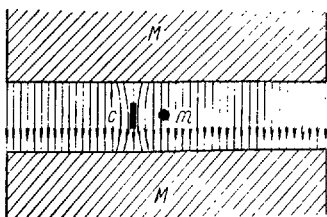


Рис. 37. Схема метода измерения восприимчивости неподвижно укрепленного образца.

перемещающую его в межполюсном пространстве. Сила f' , действующая, в свою очередь, на железный стерженек, должна быть равна f , но направлена противоположно. Если, следовательно, закрепить образец, то начнет перемещаться стерженек. Фактически на стерженек уже заранее действует сила, вызванная некоторой неоднородностью первичного поля H , равная $p \frac{dH}{dx}$, где p — момент стерженька в поле H .

Эта сила компенсируется заранее, и, если первичный градиент $\frac{dH}{dx}$ не меняется в течение эксперимента, то метод позволяет измерять восприимчивость χ образца. Данный метод весьма труден в осуществлении и требует удаления малейших следов ферромагнетиков во всех частях аппарата, но он особо пригоден в тех случаях, когда по условиям исследования необходимо держать образец неподвижным. В описанной установке возможно исследовать как парамагнитные тела, так и сильно диамагнитные.

Рэнкину [7] и Искендеряну [8] удалось усовершенствовать этот метод и довести его до очень высокой чувствительности. Для этой цели они, во-первых, пользовались не электромагнитом, а постоянным магнитом, во-вторых, заменили железный стерженек маленьким постоянным магнитиком и, в третьих, подвешивали этот магнитик на чувствительных крутильных весах. Чувствительность аппарата была у Искендеряна достаточной для того, чтобы измерить разницу в восприимчивостях между H_2O , HDO и D_2O , т. е. величину порядка 10^{-4} .

Описываемый метод лишен основного источника погрешности, присущего методу Фарадея, однако он имеет другой существенный недостаток. Этот метод не позволяет измерять магнитную восприимчивость в широком диапазоне температур, так как сильное изменение температуры образца должно повлиять на находящийся близко от него подвижной магнетик.

§ 3. Метод двойной цилиндрической ампулы (метод Гуи [9])

Исследуемое вещество заключено либо в верхнюю, либо в нижнюю половину цилиндрической ампулы, разделенной пополам перегородкою (рис. 38). Противоположная половина ампулы эвакуирована или заполнена веществом O , служащим в качестве эталона. Ампула помещается строго симметрично между полюсными наконечниками электромагнита, так что перегородка ампулы и прилегающие к ней порции газа расположены в сильном однородном поле. Оба конца ампулы находятся там, где интенсивность магнитного поля сравнительно очень мала.

На ампулу действует сила, направленная вдоль ее оси и равная

$$f = \frac{1}{2} (x_1 - x_2) (H_1^2 - H_2^2) s, \quad (\text{III.4})$$

где x_1 и x_2 — соответственно удельная восприимчивость исследуемого вещества и эталона, H_1 и H_2 — максимальные и минимальные значения напряженности поля, а s — площадь поперечного сечения ампулы.

Если речь идет о диамагнитных газах или парах при атмосферном давлении, то действующая сила (при $s = 1 \text{ см}^2$ и $H_{\text{max}} = 10^4 \text{ э}$) оказывается $f \leq 10^{-1} \text{ дин}$.

Ряд авторов измеряли силу f посредством чувствительных аналитических весов. Если при измерении требуется значительно понижение или повышение температуры, то во избежание конвекционных токов всю установку необходимо поместить в вакуум. Для получения низких температур запаянный стеклянный отросток, внутри которого расположена ампула, погружается в криостат. Для получения высоких температур служит электрическая печь, либо помещенная внутри установки, либо надетая на отросток снаружи. Отклонения весов, вызванные силой f , компенсируются электромагнитным методом (рис. 39).

Вместо аналитических весов Сёксмитом предложены [80] для измерения вертикальной силы f особые пружинные весы, схема которых изображена на рис. 40. Кольцо R из ленты, изготовленной из фосфористой бронзы, жестко закреплено в точке T . Кольцо несет стерженек C , на котором подвешена ампулка A с изучаемым образцом O

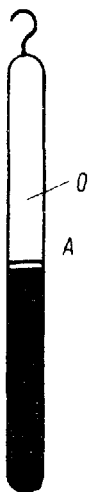


Рис. 38.
Двойная
цилиндри-
ческая
ампула
(к методу
Гуи).

и демпфер D . Под действием силы ампулка слегка смещается вверх или вниз и деформирует кольцо R . Деформация кольца приводит к смещению светового зайчика вследствие поворота плоских зеркалец S_1 и S_2 , жестко укрепленных на кольце. Радиальное смещение u в любой точке кольца под действием силы f равно

$$u = \frac{fr^3}{4EI} \left\{ \frac{1}{2} \sin \theta + \cos \theta - \frac{4}{\pi} \right\},$$

где r — радиус кольца, I — момент инерции, E — модуль Юнга мате-

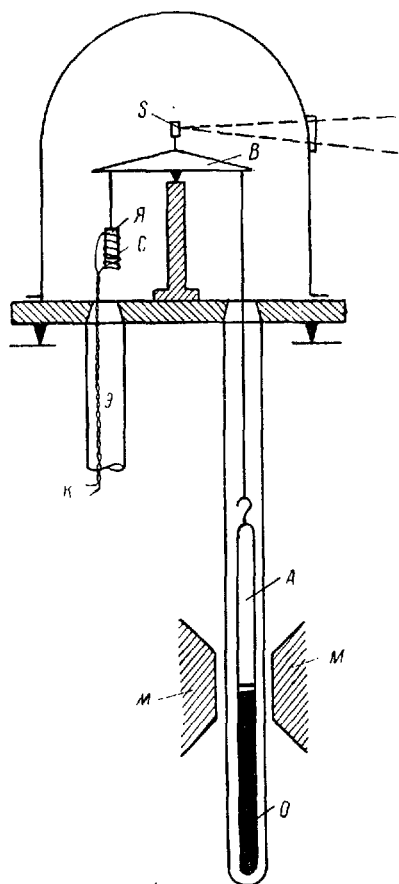


Рис. 39. Схема применения метода Гуи с чувствительными весами для низких и высоких температур.

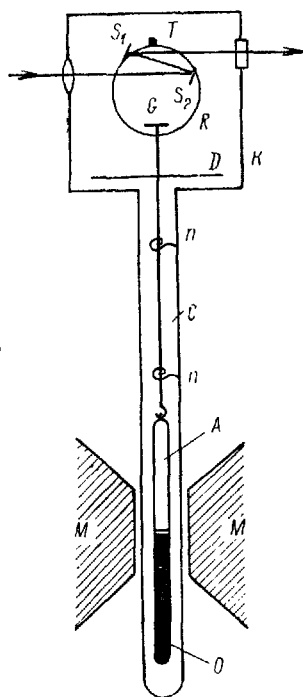


Рис. 40. Схема пружинных весов Сексмита.

риала кольца, θ — угол между направлением радиуса в данной точке и горизонтом при $\theta = 90^\circ$. Смещение u_1 нижней точки кольца относительно точки Θ равно

$$u_1 = \frac{fr^3}{2EI} \left\{ \frac{\pi}{4} - \frac{4}{\pi} \right\} = \frac{0,298 fr^3}{2EI}.$$

Угол, на который поворачивается касательная к кольцу, равен в первом приближении

$$\varphi = \frac{1}{r} \cdot \frac{du}{d\theta} = \frac{fr^2}{4EI} (\theta \cos \theta).$$

Максимальное значение $\varphi = 49^\circ$ достигается, когда

$$\varphi_{49} = \frac{0,561 fr^2}{4EI}.$$

Смещение зайчика v_1 по вертикальной шкале, расположенной на расстоянии D от зеркальца S_1 , вычисляется из формулы

$$v_1 = \varphi_{49} (4D + 2d),$$

где $2d$ — расстояние между зеркальцами S_1 и S_2 . Таким образом,

$$v_1 = \frac{(4D + 2d) 0,561 fr^2}{4EI}, \quad (\text{III.5})$$

$$\frac{v_1}{u_1} = \frac{0,943 (4D + 2d)}{r}. \quad (\text{III.6})$$

При $r = 2,5$ см и $D = 100$ см $v_1/u_1 \cong 100$, т. е. смещение образца на 1 мм приводит к смещению зайчика на 15 см. При замене шкалы

микроскопом положение зайчика может быть определено с точностью до 0,01 мм, что соответствует $7 \cdot 10^{-6}$ от смещения образца.

Весы Сёксмита позволяют измерять силу f непосредственно по смещению образца. Первоначально весы градуируются с помощью гирек, которые помещаются на чашечке G . Для предотвращения смещения весов от вертикали служат тонкие пружинки nn .

Для измерения магнитных свойств в сверхсильных мгновенных полях П. Л. Капицей были разработаны мембранные весы^[81] (рис. 41 а и б). Следует иметь в виду, что в данной установке сверхсильное поле, достигающее 360 000 э, создается катушкой $МК$ из ленты, по которой в течение 0,01 сек. проходит ток порядка 10 000 а. Таким

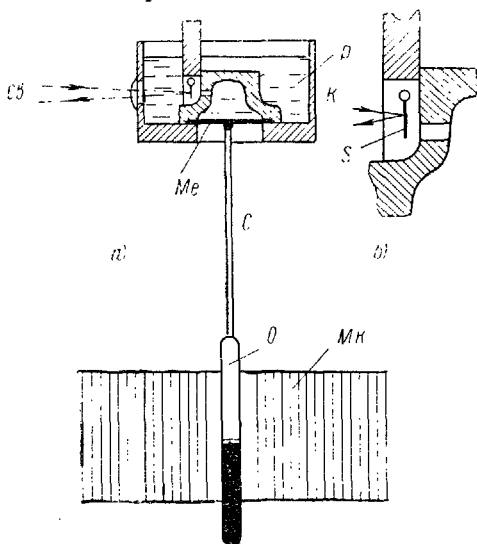


Рис. 41. Схема мембранных весов П. Л. Капицы для измерения магнитных свойств в мгновенных сверхсильных магнитных полях.

поле, достигающее 360 000 э, создается катушкой $МК$ из ленты, по которой в течение 0,01 сек. проходит ток порядка 10 000 а. Таким

образом, градиент поля достигает 10^{10} *cgsm/cm*, а сила, действующая на слабомагнитное тело, составляет около 10 Г. Поэтому от весов не требуется высокой чувствительности, но они должны быть критически демпфированы и давать большое линейное увеличение вертикального смещения образца. Это достигается следующим устройством. Образец *O*, укрепленный на стеклянном стержне *C*, подвешен на мембране *Me*, жестко закрепленной по краям в отверстии дна коробки, наполненной маслом *P*. Коробка, в свою очередь, окружена резервуаром, также наполненным маслом. Масло, находящееся внутри коробки *K*, сообщается с наполняющим резервуар маслом через канал в стенке коробки. Перед каналом помещается маленькое зеркальце, эксцентрично укрепленное на тонкой горизонтальной нити. Таким образом, зеркальце *S*, частично закрывающее отверстие канала, может поворачиваться вокруг оси, перпендикулярной к плоскости чертежа, и приоткрывать это отверстие.

При внезапном смещении мембраны *Me* объем коробки изменяется, и масло должно переходить в коробку или из коробки через канал. Движение масла, происходящее сравнительно медленно, поворачивает зеркальце. Поворот зеркальца отмечается посредством светового луча *Св*. При соответствующем подборе отношения площади мембраны к сечению канала достигается линейное увеличение порядка 10^5 .

Мембранные весы калибруются путем мгновенного приложения наперед известных усилий, создаваемых электромагнитным методом.

§ 4. Метод поднятия жидкостей (метод Квинке ^[82])

Этот метод по существу есть применение метода Гуи к жидкостям или газам. Между полюсами электромагнита расположена трубка, нижняя половина которой наполнена жидкостью, а верхняя — газом или паром (рис. 42). Под действием магнитного поля *H* граница жидкости испытывает гидростатическое давление. Это гидростатическое давление приводит к смещению мениска, которое обычно компенсируется тем или иным способом. Величина давлений здесь, очевидно, та же, что и в методе Гуи. Восприимчивости жидкости и газа равны соответственно χ_1 и χ_2 .

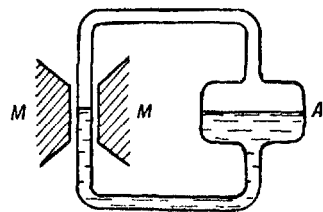


Рис. 42. Схема метода Квинке.

Метод в принципе одинаково пригоден как для исследования жидкостей, так и для изучения газов и паров. Существенно лишь, чтобы газ или пар не обладали значительной растворимостью в данной жидкости. Метод этот мало пригоден для изучения восприимчивости при сравнительно высоких температурах, когда увеличиваются и растворимость газа в жидкости и плотность пара данной жидкости.

Повышение мениска
$$\Delta z = \frac{1}{2} \frac{(x_1 - x_2)}{g(\delta_1 - \delta_2)} H^2, \quad (\text{III.7})$$

где g — ускорение силы тяжести, δ_1 и δ_2 — соответственно плотности жидкости и газа. Сосуд A берется по возможности большого сечения по сравнению с сечением трубки между полюсами электромагнита, так что высота уровня в сосуде A практически не меняется, и Δz можно принять за разность уровней. Следует иметь в виду, что при чересчур малом сечении трубки в межполюсном пространстве побочные капиллярные силы будут осложнять показания прибора.

Для увеличения чувствительности и точности прибора Гектор и Виллс [388] сделали в нижней части трубки сужение и поместили в этом месте внутри жидкости взвешенную твердую частичку. Смещение мениска в межполюсном пространстве сопровождалось смещением взвешенной твердой частички, за которой наблюдали с помощью микроскопа.

Нередко метод Квинке применяется в виде нулевого метода, причем смещение мениска компенсируется либо наклоном всего аппарата, либо изменением плотности или состава газа над жидкостью.

Во избежание существенных ошибок необходимо, чтобы температура в приборе была равномерна и постоянна.

§ 5. Метод температурного градиента (метод Лерера)

Лерером [39] был впервые предложен метод измерения магнитных свойств газа (рис. 43) путем создания в межполюсном пространстве температурного градиента между двумя различно нагретыми порциями одного и того же газа (или пара).

В этом случае

$$\Delta p = \frac{1}{2} (x_{T_1} - x_{T_2}) H^2, \quad (\text{III.8})$$

где x_{T_1} и x_{T_2} — соответственно удельная восприимчивость при температурах T_1 и T_2 .

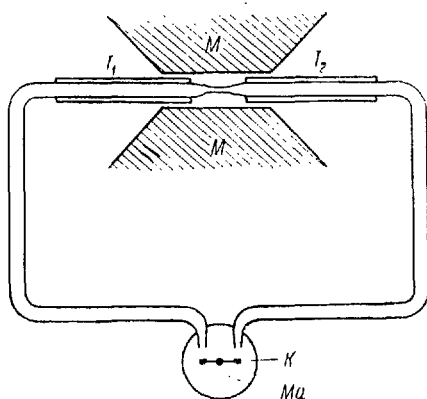
Поскольку удельная восприимчивость $x = \chi/\rho$, где χ — восприимчивость 1 г вещества, а ρ — плотность, то

$$\Delta p = \frac{1}{2} (\chi_{T_1} \rho_{T_1} - \chi_{T_2} \rho_{T_2}) H^2. \quad (\text{III.9})$$

Рис 43. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости газов по методу температурного градиента.

Метод этот, очевидно, может быть применен лишь в том случае, когда заранее известен вид функции

$$\chi = \varphi(T),$$



если положить, что плотность газа меняется с температурой по закону Клапейрона.

Поскольку Δp оказывается величиной весьма малой, измерить ее с достаточной точностью статическим методом оказывается весьма трудно. Задача значительно облегчается тем обстоятельством, что наличие Δp вызывает непрерывную циркуляцию газа. В аппарате Лерера применялся микроанемометр Ma в виде легкого крылышка K , подвешенного на тонкой кварцевой нити. Поворот крылышка наблюдается посредством зеркального отсчета. Микроанемометр предварительно градуировался.

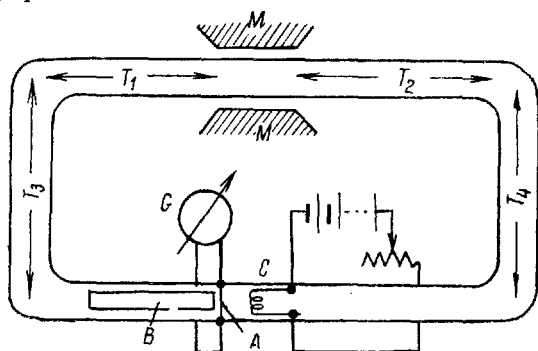


Рис. 44. Схема установки Р. И. Януса и Я. С. Шура для измерения магнитной восприимчивости паров и газов по методу температурного градиента.

Р. И. Янус и Я. С. Шур усовершенствовали метод Лерера [84] (рис. 44). Во-первых, они применили в качестве чувствительного прибора, отмечающего циркуляцию газа, электрический микроанемометр, не содержащий подвижных частей. Это позволило применять описываемый метод при высоких температурах. Во-вторых, Р. И. Янус и Я. С. Шур компенсировали возникающую в приборе разность давлений, слегка изменяя температуру в вертикальных частях прибора. Устройство микроанемометра, примененного Р. И. Янусом и Я. С. Шуром, заключается в следующем. Между концом массивной металлической втулки A и проволоочной спиралью C , нагреваемой током от вспомогательной батареи, создан большой температурный градиент; в точке максимума этого градиента помещается болометр B (или термопара), измеряющий температуру в данной точке. При движении газа в трубке меняется распределение температуры между спиралью и втулкой. В первом приближении вызванное движением газа изменение температуры в данной точке $\Delta t = k \Delta p$, где k — постоянная, зависящая от конструкции аппарата и от свойств данного газа. Таким образом,

$$\Delta t_H = \frac{1}{2} k H^2 (\chi_{T_1}^2 T_1 - \chi_{T_2}^2 T_2). \quad (\text{III.10})$$

Если выключить магнитное поле H и несколько повысить температуру T_3 против T_4 , то возникает гравитационная разность давлений между вертикальными частями установки

$$\Delta p = gh(\rho_{T_3} - \rho_{T_4}), \quad (\text{III.11})$$

где h — высота вертикальных частей трубки, g — ускорение силы тяжести. Возникшая конвективная циркуляция приведет к появлению в микроанемометре изменения температуры $\Delta t_g = kgh(\rho_{T_3} - \rho_{T_4})$. Таким образом, в случае не зависящей от температуры восприимчивости

$$\chi = \frac{2gh \Delta t_H \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_4} \right)}{H^2 \Delta t_g \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right)};$$

для парамагнитной восприимчивости, следующей закону Кюри $\chi = \frac{C}{T}$, восприимчивость определяется из формулы:

$$\chi = \frac{2gh \Delta t_H \left(\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_3} \right)}{H^2 \Delta t_g \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right)}. \quad (\text{III. 12})$$

Чувствительность прибора оказалась достаточной для того, чтобы измерять восприимчивость χ газа или пара до $5 \cdot 10^{-9}$.

§ 6. Метод вращения стандартного тела в неоднородном магнитном поле (метод Ефимова)

Метод этот впервые предложен и применен для измерения восприимчивости газов А. И. Ефимовым [85].

Внутри исследуемого газа или жидкости подвешивается стандартное слабомагнитное тело известной магнитной восприимчивости χ_0 в неоднородном магнитном поле. Пара сил, действующая на стандартное тело, пропорциональна разности удельных восприимчивостей

$$\chi_0 - \chi_1.$$

Крутильный момент компенсируется поворотом головки прибора. Показания прибора тарируются по газу или жидкости, восприимчивость которых известна, так как метод этот позволяет производить лишь относительные измерения. Для получения сравнимых между собою результатов существенно располагать стандартное тело во всех измерениях одинаково, так как градиент магнитного поля здесь сильно меняется от точки к точке.

Стандартному телу наиболее целесообразно придавать форму изображенную на рис. 45 а и б. На кварцевом стерженьке C укре-

плены два эвакуированных тонкостенных кварцевых шарика *Ш* и кварцевая палочка *КК* в качестве противовеса. Наверху укреплено зеркальце *З*. Стандартное тело подвешивается на тонкой нити и помещается в сосуд с исследуемым газом или жидкостью. Во избежание электростатических побочных влияний полезно сосуд изнутри металлизировать, оставляя лишь просвет для зеркального отсчета. Чрезвычайно важно позаботиться о равномерности температуры в сосуде во избежание радиометрического эффекта.

Этот метод применим лишь при невысоких температурах, но зато он может быть доведен до крайне высокой чувствительности и был применен, например, для измерения восприимчивости газов при очень малых плотностях [86]. Помехой в измерениях может оказаться адсорбция исследуемого вещества или влаги на поверхности стандартного тела, которую необходимо либо учесть, либо, по возможности, исключить.

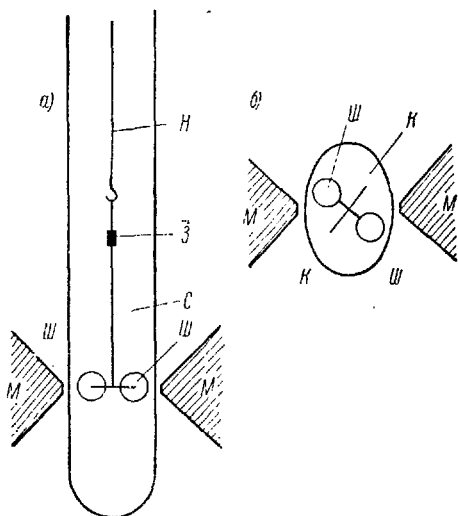


Рис. 45. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости газов по методу поворота стандартного тела.

§ 7. Радиочастотный метод измерения восприимчивости слабомагнитных веществ

Неоднократно делались попытки измерить восприимчивость слабомагнитных веществ по изменению самоиндукции катушки в колебательном контуре. Однако эта задача представляет значительные трудности, поскольку заполнение катушки, например диамагнитным веществом, изменяет индуктивность катушки всего лишь на несколько миллионных долей. Для того чтобы этим методом измерять восприимчивость веществ порядка 10^{-6} с точностью до 1% , необходимо учитывать изменение индуктивности до 10^{-8} .

Поскольку изменение индуктивности отмечается по нарушению резонанса между двумя контурами, то очевидно, что для такого рода измерений необходимо поддерживать строгое постоянство частоты колебаний с точностью до 10^{-8} .

Недавно Пако, Лемансо и Жуссо-Дюбьен сообщили [89], что им удалось построить радиочастотную установку для измерений восприимчивости тел порядка 10^{-6} с точностью до 1% .

В опубликованной краткой заметке указывается, что установка состоит из двух контуров, настроенных в резонанс при частоте в 5 мГц, стабилизированной пьезокварцем с точностью до 10^{-8} . Исследуемый образец помещается в катушку самоиндукции одного из контуров.

Очевидно, что радиочастотные методы измерения восприимчивости применимы лишь к тем веществам, у которых нельзя ожидать зависимости самой восприимчивости от частоты.

§ 8. Методы измерения анизотропии магнитных свойств

Метод I. Анизотропное (кристаллическое) тело обладает тремя видами „главной восприимчивости“ γ_1 , γ_2 и γ_3 (на 1 г). Если кристалл располагается в равномерном магнитном поле так, что направление одной из его осей совпадает с осью z , перпендикулярной магнитному полю, то восприимчивость в этом направлении γ_3 не оказывает своего действия. Если угол между направлением γ_1 и направлением однородного поля H равен φ , восприимчивость в направлении поля H

$$\gamma_H = \gamma_1 \cos^2 \varphi + \gamma_2 \sin^2 \varphi. \quad (\text{III. 13})$$

В результате этого на образец (представляющий собою либо диск, перпендикулярный к оси z , либо цилиндр, ось которого параллельна оси z) действует пара сил

$$M_\varphi = \frac{1}{2} (\gamma_1 - \gamma_2) \cdot H^2 m \sin^2 \varphi, \quad (\text{III. 14})$$

вращающая его вокруг оси z .

M_φ имеет максимальное значение при $\varphi = 45^\circ$.

Подвешивая кристалл на нити и располагая его так, что $M_\varphi = M_{\max}$, легко измерить эту пару сил, компенсируя угол поворота. Таким образом, получаем разность $(\gamma_1 - \gamma_2) = \Delta$, называемую „анизотропией“ кристалла.

Метод II. Более чувствительным является метод, широко применявшийся впервые Кришнаном, Гуха и Банерджи^[8], основанный на измерении периода крутильных колебаний кристалла, подвешенного так, как описано выше, с той лишь разницей, что $\varphi = 0$. Если теперь отклонить кристалл от этого положения на угол $\delta\varphi$, то пара сил, возвращающая кристалл в исходное положение, равна $M_H = C + (\gamma_1 - \gamma_2) H^2 m$, где C — крутильная постоянная нити подвеса. При этом кристалл колеблется с периодом T_H . В отсутствии поля H возвращающая пара сил равна $C\delta\varphi$ и период колебаний равен T_0 . Таким образом,

$$CT_0^2 = [C + (\gamma_1 - \gamma_2) H^2 m] T_H^2.$$

откуда

$$\Delta = (\gamma_1 - \gamma_2) = \frac{T_0^2 - T_H^2}{T_H^2} \cdot \frac{C}{H^2} \cdot \frac{1}{m}. \quad (\text{III. 15})$$

Метод III. Если анизотропия Δ столь мала, что небольшие отклонения от круговой симметрии образца в плоскости ХУ сказываются на измерениях, то применим „метод иммерсии“, предложенный Раби [88] и видоизмененный Кришнаном, Чакраворти и Банерджи [89]. Метод этот в осуществлении последних авторов заключается в следующем: подвешенный кристалл погружается в раствор, обладающий восприимчивостью, точно равной восприимчивости порошка из данного вещества. Восприимчивость порошка из кристалликов, обладающих восприимчивостью χ_1 , χ_2 и χ_3 , равна

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3). \quad (\text{III. 16})$$

Измеряется вращающая пара сил, действующая на подвешенный кристалл.

Метод IV. Чтобы измерить абсолютные значения восприимчивости χ_1 , χ_2 , χ_3 , наряду с $\Delta = \chi_1 - \chi_2$, требуется определить одно из значений восприимчивости. Измерение χ_i может быть осуществлено путем применения либо метода Гуи, либо метода Фарадея, если только во время измерений жестко закрепить кристалл на соответствующих весах таким образом, чтобы направление поля в данной точке строго совпадало с направлением соответствующей оси кристалла.

Следует заметить, что если расположение молекул в кристалле известно (например из рентгенографических исследований), то измерение „главной“ восприимчивости χ_1 , χ_2 и χ_3 кристалла позволяет определить соответствующую восприимчивость отдельной молекулы [90], подверженной действию окружающих молекул.

ГЛАВА II

СОЕДИНЕНИЯ С ИОННОЙ СВЯЗЬЮ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 1. Полярная и неполярная связь

Группа атомов, которая с химической точки зрения может рассматриваться как устойчивое химическое образование, называется молекулой. Силы взаимодействия, которые приводят к связыванию атомов в молекулу, называются химическими силами. Существует два основных вида молекул — гомеоплярные и гетерополярные.

Процесс образования гетерополярной молекулы начинается с взаимной ионизации реагирующих атомов и заканчивается электростатическим связыванием образовавшихся ионов. Взаимная ионизация реагирующих атомов обусловлена тенденцией атомов к заполнению („насыщению“) электронных оболочек либо посредством потери „избыточных“ валентных электронов $[\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-]$, либо посредством приобретения электронов $[\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-]$. При образовании неполярных (или гомеоплярных) молекул ионизации реагирующих атомов не происходит, а взаимное заполнение („насыщение“) электронных оболочек осуществляется путем сближения атомов и образования одной общей заполненной электронной оболочки, охватывающей одновременно и связывающей друг с другом входящие в молекулу атомы. Таким образом, в молекулах обоих типов возможность образования молекул обусловлена прежде всего квантовыми законами, определяющими устойчивость электронных оболочек в сложной системе. В основе этих законов лежит, как известно, принцип Паули.

Силы взаимодействия между электронами и ядрами реагирующих друг с другом атомов определяют прочность химической связи в молекуле. Силы эти электрического происхождения, однако они не являются электростатическими (т. е. кулоновскими) силами, ибо зависят не только от зарядов электронов, но и от взаимной ориентации электронных спинов и от характера движения электронов.

При приближенном квантовомеханическом расчете по методу теории возмущений в первом приближении получается двучленная формула. Первый член соответствует „квазикулоновскому“ взаимодействию; второй член носит название „обменной“ энергии. „Квазику-

лоновский" член называется так потому, что он отображает обычное кулоновское взаимодействие, но не между точечными электронами, а между "размазанными" кваптовыми плотностями вероятностного их распределения. "Обменный" член есть прямое следствие интерференции амплитуд вероятности при данном приближенном методе расчета. Самый факт разделения энергии взаимодействия на "квазидулоновскую" и "обменную" является результатом приближенного расчета.

Мы указали, что существуют два основных типа химической связи: гомеоплярная (или неполярная) и гетерополярная (или ионная) связь. Нельзя, однако, забывать, что это — два предельных случая химической связи. В действительности мы имеем всегда те или иные промежуточные состояния, которые можно назвать преимущественно неполярными или преимущественно ионными.

В молекулах с преимущественно ионной связью дело происходит так, как будто n электронов перешли от атома A к атому B , превратив A в положительный ион A^+ , а атом B — в отрицательный B^- . Эти ионы затем, притягиваясь друг к другу электростатическими силами, образовали молекулу $A^{n+}B^{n-}$. Характерной особенностью такой молекулы является ее дипольный момент. Поэтому электроны ионных соединений в некоторой степени сохраняют свою связь с материнским атомом и в некоторой степени образуют неполярную связь одновременно с полярной, что, разумеется, приводит прежде всего к уменьшению эффективного дипольного момента. Характерной особенностью соединений с преимущественно ионной связью является их тенденция к образованию ионных кристаллических решеток, в которых отдельные молекулы перестают существовать как индивидуумы, так как преимущественно электростатическая связь между ионами, составляющими одну молекулу, имеет тот же порядок величины, что и связь между молекулами. В ионном кристалле каждый ион одного знака окружен определенным числом ионов противоположного знака, зависящим от заряда, размеров и строения всех видов ионов, участвующих в данном соединении.

Поскольку электрическое поле, окружающее данный ион, в молекуле и в кристалле различно, то не подлежит никакому сомнению, что форма и размеры иона в изолированной молекуле и в кристаллической решетке всегда несколько различны.

Другой особенностью молекул с преимущественно ионной связью является, как известно, их способность диссоциировать на ионы при растворении их в жидкостях с достаточно большой диэлектрической проницаемостью (вода, алкоголь, хлороформ и т. д.).

Мы уже указывали, что исследование магнитных свойств изолированных молекул с ионной связью в газообразном состоянии представляет значительные экспериментальные трудности прежде всего из-за высокой температуры кипения ионных соединений. Поэтому достаточно прецизионных исследований таких молекул фактически

почти не существует. Не известны также магнитные свойства отдельных ионов, ввиду отсутствия до сих пор пригодного для их измерения экспериментального метода.

Имеющиеся, однако, в большом числе измерения магнитных свойств ионных соединений в твердом состоянии и в растворах позволяют сделать выводы о строении как самих ионов, так и молекул с преимущественно ионной связью.

Иначе обстоит дело в отношении молекул с преимущественно неполярной связью. Между тем как в полярных молекулах ионы содержатся электростатическими силами, в неполярных молекулах атомы тесно связаны между собою посредством валентных пар электронов, принадлежащих одновременно нескольким соседним ядрам. Поэтому молекулы с преимущественно неполярной связью не теряют своей индивидуальности в твердом теле и не диссоциируют в жидком растворе. Неполярные молекулы сцепляются между собою сравнительно слабыми „ван-дер-ваальсовскими“ силами, возникающими благодаря взаимной электрической поляризации молекул.

Таким образом, неполярные молекулы в большинстве случаев остаются индивидуумами во всех агрегатных состояниях. Напротив, ионные молекулы фактически остаются индивидуумами лишь в парообразном состоянии и притом в сравнительно узком температурном интервале. Они диссоциируют на ионы не только в твердом состоянии и в растворах, но и при высоких температурах в газообразном состоянии. Поэтому при преимущественно *неполярной связи* в химическом соединении предметом исследования служат молекулы; при преимущественно *ионной связи* предметом изучения являются ионы.

§ 2. Соединения с ионной связью

Известно, что во многих ионных соединениях ионы „имитируют“ ближайшие к ним атомы благородных газов. Так, например, ионы Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , O^{--} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- „имитируют“ соответственно атомы He, Ne, Ar, Kr, Xe, En.

Поскольку все атомы благородных газов лишены магнитного момента и самые газы обладают чистым диамагнетизмом (см. стр. 27), обычно предполагается, что и ионы указанного типа в кристаллах и в растворах должны обнаруживать чистый диамагнетизм, т. е. должно быть $\chi = \chi_{\text{диа. п.г.г.}}$. Естественно представляет интерес сравнить магнитную восприимчивость ионов с их прототипами — атомами соответствующих благородных газов. Однако задача эта далеко не столь проста, так как все опытные данные относятся к соединениям, содержащим одновременно различные ионы. Для анализа восприимчивости необходимо достаточно точно знать магнитную восприимчивость хотя бы одного из ионов при условии полной аддитивности,

т. е. при условии, что $\chi_{\text{соль}} = \chi_{\text{анион}} + \chi_{\text{катион}}$. Этому вопросу уделено очень много работ, критически рассмотренных Ван-Флеком [1], Клеммом [91], Селвудом [91] и в самое последнее время Майерсом [92]. Все эти исследования и их критику можно разбить на две группы. Одна группа авторов исходит из теоретического значения $\chi_{\text{ион}}$ какого-либо одного из ионов с относительно очень малой восприимчивостью и вычисляет по правилу аддитивности из $\chi_{\text{соль}}$ восприимчивость другого иона. Нередко исходным пунктом служит при этом молярная восприимчивость иона Li^+ , принимаемая равной $\chi_{\text{Li}^+_{\text{теор}}} = -0,72 \cdot 10^{-6}$. Эти авторы отмечают нарушение произвольно введенного ими правила аддитивности в тех или иных соединениях или для тех или иных ионов. Другая группа авторов исходит из правила аддитивности как строгого закона и пытается подобрать значения ионной восприимчивости так, чтобы это правило соблюдалось всегда. Эти авторы отмечают отклонение подобранных ими значений ионной восприимчивости от теоретически вычисленных значений для тех или иных ионов.

На первый взгляд может показаться, что наиболее целесообразно исходить в этих расчетах из веществ, содержащих в качестве катиона ион водорода, а в качестве аниона — любой другой ион, поскольку восприимчивость иона водорода (протона) практически равна нулю из-за полного отсутствия у него электронной оболочки. Поэтому представляется как будто наиболее целесообразным исходить в этих расчетах из молекул галоидоводородов HF, HCl, HBr и HI. Однако анализ их электрических дипольных моментов показывает, что эти соединения не пригодны для данной цели. Дипольный момент $q = e'd$, где e' — заряд ионов, а q — расстояние между ионами. У галоидоводородов (e — заряд электрона):

	$q \cdot 10^{18}$ CGSE · см	$d \cdot 10^8$ см	e'/e
HF	~2	0,92	~0,4
HCl	1,03	1,27	0,17
HBr	0,79	1,41	0,11
HI	0,38	1,61	0,05

Последний столбец этой таблички показывает, что молекулы галоидоводородов лишь отчасти подобны полярным соединениям.

По нашему мнению, аддитивность, как правило, не имеет места в ионных соединениях, во-первых, по той причине, что оболочки ионов, а следовательно, и $\chi_{\text{ион}}$ подвергаются деформации в зависимости от окружения и, во-вторых, вследствие того, что тепловые колебания ионов приводят к деформациям кубической решетки, т. е. к снижению симметрии кристаллического поля. Подтверждение этого можно видеть на примере восприимчивости изоморфных твердых растворов. На рис. 46 представлен соответствующий график для

$\text{NaCl} - \text{KCl}$ [94]. Эти данные показывают, что диамагнитная восприимчивость изменяется нелинейно с концентрацией и имеет максимум при том процентном содержании компонентов, при котором температура замерзания достигает минимума. Но, как известно из данных рентгеновского анализа, минимум температуры замерзания на фазовой диаграмме соответствует как раз максимуму „беспорядка“ в чередовании ионов Na^+ и Cl^- . Этот максимум беспорядка должен соответствовать наибольшей „размазанности“, т. е. изотропии ионного поля. Следовательно, отклонение восприимчивости твердого раствора от численного значения, рассчитанного по правилу смешения, достигает максимума как раз при том процентном содержании компонента, при котором кристаллическое поле становится наиболее изотропным, т. е. симметричным. Максимальное значение отклонения весьма велико, оно составляет около 10%. Если бы это изменение восприимчивости было обусловлено изменением $\chi_{\text{диа}}$ вследствие, например, увели-

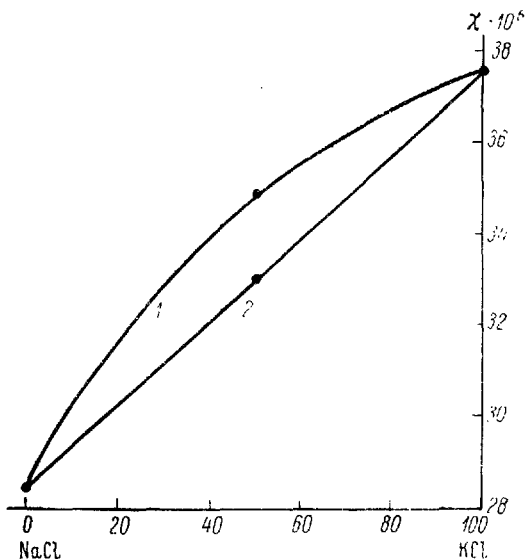


Рис. 46. Магнитная восприимчивость изоморфных твердых растворов $\text{NaCl} - \text{KCl}$

1 — твердый раствор, 2 — механическая смесь.

бождалось бы изменением рефракции примерно на 20% [поскольку, согласно выражению (1.51а), $\chi_{\text{диа, пр}} \sim \sqrt{\alpha}$, где α — поляризуемость], чего на опыте нет. Экспериментально измеренный ход рефракции [95] приведен на рис. 47. Он показывает, что рефракция изменяется с концентрацией нелинейно, но максимум отклонения составляет всего лишь 2%. Отсюда можно полагать, что максимум отклонения магнитной восприимчивости от линейного хода обусловлен отнюдь не максимумом $\chi_{\text{диа, пр}}$. Суммарная восприимчивость твердого раствора хлоридов при некоторой концентрации компонентов имеет максимум, как мы полагаем, потому, что $\chi_{\text{пага}}$ пол достигает в этой точке минимума. Весьма возможно, что при этой концентрации, соответствующей наивысшей симметрии ионного поля,

отклонение восприимчивости твердого раствора от численного значения, рассчитанного по правилу смешения, достигает максимума как раз при том процентном содержании компонента, при котором кристаллическое поле становится наиболее изотропным, т. е. симметричным. Максимальное значение отклонения весьма велико, оно составляет около 10%. Если бы это изменение восприимчивости было обусловлено изменением $\chi_{\text{диа}}$ вследствие, например, увели-

чения $\sum_{i=1}^k \bar{r}_i^2$, т. е. раздувания электронных оболочек, то оно сопро-

$\chi_{\text{пара, пол}} = 0$. Во всяком случае, оказывается, что в чистых кристаллах KCl, NaCl и KBr парамагнитный член $\chi_{\text{пара, пол}}$ вовсе не равен нулю, как это предполагалось до сих пор, и, следовательно, правило аддитивности фактически не имеет места.

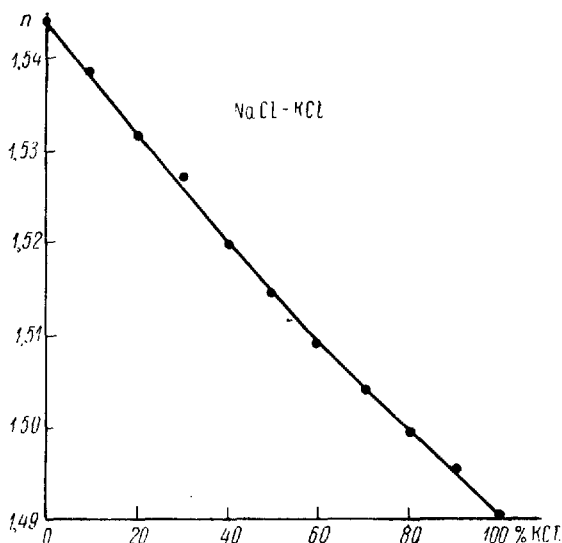


Рис. 47. Показатель преломления изоморфных твердых растворов NaCl—KCl.

Если принять, что максимумы на кривых типа рис. 46 соответствуют $\chi_{\text{пара, пол}} = 0$, то диамагнетизм $\chi_{\text{диа, проц}}$ у отдельных компонентов должен быть несколько больше, чем это следует из измерений, произведенных над чистыми соединениями. На это обстоятельство до сих пор не обращалось внимания. Между тем поправка составляет около 10%. Впрочем, как видно из табл. 14, восприимчивость отдельных ионов определяется из опытных данных с точностью, не превосходящей 5—7%. Исходными значениями является обычно восприимчивость ионов K^+ и Cl^- , найденная из восприимчивости KCl. Дело в том, что электронные оболочки K^+ и Cl^- построены идентично и аналогичны атому аргона. Поскольку ядерные заряды Z у них различны, а именно:

$$\begin{array}{ccc} \text{K}^+ & \text{Ar} & \text{Cl}^- \\ Z = 19 & 18 & 17, \end{array}$$

то соответственно размеры электронных оболочек должны быть наибольшими у Cl^- и наименьшими у K^+ . Диамагнитная восприимчивость,

согласно (1.40), пропорциональна $\sum_{i=1}^k \bar{r}_i^2$. Для определения ионной восприимчивости K^+ и Cl^- из молярной восприимчивости KCl необходимо найти $\sum_{i=1}^k \bar{r}_i^2 = f(Z)$, а затем определить теоретически отношение $\frac{\chi_{K^+}}{\chi_{Cl^-}} = \frac{f(19)}{f(17)}$. Для ионов, построенных идентично, найти это соотношение сравнительно просто. Тем не менее различные авторы, пользуясь различными методами приближения, находят несколько отличающиеся друг от друга выражения для $f(Z)$ и, следовательно, несколько различные численные значения для $\frac{\chi_{K^+}}{\chi_{Cl^-}}$. Это приводит к неизбежной неоднозначности в трактовке опытных данных.

Таблица 14

Молярная восприимчивость ионов, вычисленная из опытных данных [97, 98]

Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$
Li^+	0,7—1	Sr^{++}	18,3—20,2	Cu^+	16,0
Na^+	6,0—7,0	Ba^{++}	28 —31,6	Ag^+	26,2
K^+	13,5—14,5	Al^{+++}	2,3	Au^+	44,9
Rb^+	22,0—24,0	O^{--}	11,25	Zn^{++}	12,8
Cs^+	35,0—37,0	F^-	9,4—12,0	Cd^{++}	20,3
Be^{++}	0,4	Cl^-	22,0—24,0	Hg^{++}	36,6
Mg^{++}	2,9—3,6	Br^-	34,5—36,0		
Ca^{++}	10,4	J^-	50,0—53,2		

Кроме того, экспериментальные значения восприимчивости солей зависят от того, исследовались ли соли в твердом состоянии или же в водном растворе. Эти значения несколько отличаются друг от друга, например [96]:

	Твердое — χ_m	Раствор — χ_m	Отношение $\frac{\chi_{m, \text{раств}}}{\chi_{m, \text{тв}}}$
$NaCl$. . .	$30,1 \cdot 10^{-6}$	$30,8 \cdot 10^{-6}$	1,023
KCl . . .	$39,1 \cdot 10^{-6}$	$39,6 \cdot 10^{-6}$	1,013
$CaCl_2$. . .	$54,45 \cdot 10^{-6}$	$55,6 \cdot 10^{-6}$	1,02

Далее, восприимчивость соли в растворе нередко зависит от концентрации. Это видно, например, из рис. 48 для $LiCl$.

Резюмируя все эти обстоятельства, можно утверждать, что значения ионной восприимчивости не могут быть пока определены

с точностью, превосходящей $10^0/0$. Тем не менее результаты исследований восприимчивости смешанных солей заставляют думать, что большие значения восприимчивости в табл. 14 ближе к истине.

Остается сказать несколько слов о причине изменения диамагнитной восприимчивости солей при растворении. Любой ион в воде гидратируется, т. е. оказывается окруженным ориентированными молекулами воды. Поскольку число ближайших к нему молекул не может быть большим, создаваемое там электрическое поле не имеет шаровой симметрии. Вследствие этого обстоятельства у любого из перечисленных выше ионов в воде $\chi_{\text{шар. пол}} \neq 0$. Это приводит к небольшому снижению суммарного диамагнетизма по сравнению со свободным ионом. С другой стороны, внешние электронные оболочки гидратированного иона должны быть деформированы („раздуты“), так как ориентированные дипольные молекулы, окружающие данный ион, ослабляют поле его ядра. Такая деформация электронных оболочек приводит к увеличению диамагнетизма по сравнению со свободным ионом. Если сравнить состояние иона в кристалле с состоянием его в растворе, то можно полагать, что электрическое поле в растворе обладает более высокой симметрией, чем в кристалле. Поэтому диамагнетизм большинства солей должен быть в водном растворе выше, чем в кристалле, за счет понижения поляризационного парамагнетизма при растворении.

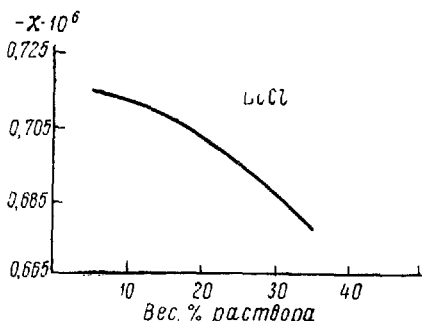


Рис. 48. Магнитная восприимчивость LiCl в водном растворе.

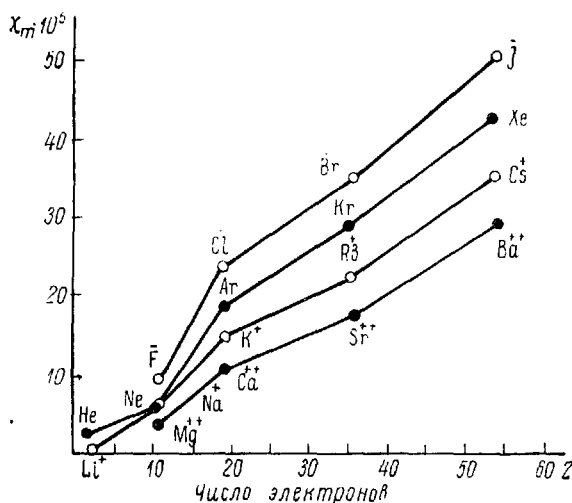


Рис. 49. Диамагнитная восприимчивость атомов и аналогично построенных ионов в зависимости от числа электронов Z .

На рис. 49 нанесены значения восприимчивости ионов в зависимости от Z — числа имеющихся у них электронов. Здесь же для

сравнения нанесены значения восприимчивости атомов благородных газов.

В табл. 15 отдельно приведены значения молярной магнитной восприимчивости инертных газов. Экспериментальные значения сопоставлены с рассчитанными из теории атома.

Таблица 15
Измеренные и вычисленные значения
восприимчивости инертных газов

Газ	$-\chi \cdot 10^6$ изм.	$-\chi \cdot 10^6$ вычисл.
He	1,91 [86]	1,54—1,90
Ne	6,75 [99] — 7,65 [86]	5,7—8,6
Ar	19,2 [91, 86] — 19,72 [101]	18,9—24,8
Kr	28,02 [99] — 29,2 [101]	31,7—42
Xe	42,4 [99] — 44,1 [101]	48—66

Наряду с ионами, имитирующими структуру атомов благородных газов, имеются ионы, у которых все электронные оболочки также замкнуты, но которые не имеют аналогов среди нейтральных атомов. Таковы ионы: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} , Ga^{+++} , In^{+++} , Tl^{+++} , и т. д.

Наряду с рассмотренными выше одноатомными ионами в соединениях с преимущественно ионной связью встречаются многоатомные ионы $(\text{CO}_3)^{--}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{--}$, и т. д. На основании правила аддитивности различными авторами получены для этих ионов следующие значения χ_m (из экспериментальных данных восприимчивости солей):

Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$
$(\text{CO}_3)^{--}$	28,1	$(\text{SO}_4)^{--}$	31,4—39,0
$(\text{NO}_3)^-$	20,1	$(\text{BrO}_3)^-$	39,6
$(\text{ClO}_3)^-$	30—33,0	$(\text{JO}_3)^-$	51,4—52,2

Интересно отметить, что все ионные соединения, в состав которых входят упомянутые только что ионы, обладают значительной анизотропией. В табл. 16 приведены данные об анизотропии ряда солей, кристаллизующихся в тригональной или орторомбической системе.

Таблица 16

Анизотропия диамагнитных ионных соединений [102]

Соединение	Кристаллическая система	Анизотропия молярной восприимчивости — $\chi \cdot 10^6$	Числовая величина
SiO ₂	тригональная	$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$	0,12
CaCO ₃	»	$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$	4,09
NaNO ₃	»	$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$	4,89
CaCO ₃	орторомбическая	$\chi_a - \chi_c$	4,02
CaCO ₃	»	$\chi_b - \chi_c$	4,20
SrCO ₃	»	$\chi_a - \chi_c$	4,81
SrCO ₃	»	$\chi_b - \chi_c$	4,84
BaCO ₃	»	$\chi_a - \chi_c$	4,93
BaCO ₃	»	$\chi_b - \chi_c$	5,07
KNO ₃	»	$\chi_a - \chi_c$	4,82
KNO ₃	»	$\chi_b - \chi_c$	4,87
BaSO ₄	»	$\chi_b - \chi_c$	0,72
BaSO ₄	»	$\chi_c - \chi_a$	0,62
SrSO ₄	»	$\chi_b - \chi_c$	0,74
SrSO ₄	»	$\chi_c - \chi_a$	0,99
CaSO ₄	»	$\chi_a - \chi_b$	0,40
CaSO ₄	»	$\chi_b - \chi_c$	0,25

Из таблицы следует, что магнитная восприимчивость велика в направлении, перпендикулярном к расположению



Анализ данных табл. 16 показывает, что в гомологическом ряду CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃ анизотропия растет.

Сравнение анизотропии диамагнитной восприимчивости в этих кристаллах с анизотропией поляризуемости показывает, что основную роль в анизотропии магнитных свойств этих веществ играет, видимо, деформация электронных оболочек.

ГЛАВА III

СОЕДИНЕНИЯ С НЕПОЛЯРНОЙ СВЯЗЬЮ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 1. Двухатомные молекулы

Мы начинаем рассмотрение неполярных соединений с двухатомных молекул. Эти молекулы представляют *особый класс* не только потому, что это простейшие молекулы, но и потому, что характерной их чертой является наличие оси симметрии, проходящей через оба ядра (см. разд. I, гл. I). Большинство двухатомных молекул лишено электронного магнитного момента. Исключение составляют O_2 и NO , обладающие моментом. Простейшей двухатомной молекулой является молекула водорода, с которой мы и начнем наш обзор.

а) Молекулы водорода H_2 , дейтерия D_2 и трития T_2 . Опытные данные для газообразного молекулярного водорода дают $\chi = -4,0051 \cdot 10^{-6}$ (Хэвенс [86]). Молекула H_2 является простейшей неполярной молекулой. Из спектроскопии известно, что эта молекула в нормальном состоянии лишена электронного спина. Согласно теории, магнитная восприимчивость такой молекулы должна представлять собою сумму двух членов:

$$\chi_m = -\frac{Ne^2}{6m_0c^2} \sum_{i=1}^k \bar{r}_i^2 + \sum_{1,2} \frac{|M_{1,2}|^2}{E_2 - E_1}, \quad (\text{III. 17})$$

где $\bar{r}_i^2$ — радиус-вектор электрона, $|M_{1,2}|^2$ — среднее значение проекции электронного магнитного момента молекулы на направление поля H в состояниях нормальном (1) и ближайшем к нему (2); E_1 и E_2 — энергия этих состояний в поле $H=0$. Второй член имеет в отличие от первого члена положительный знак и, как мы уже указывали, отображает парамагнитную поляризуемость молекулы. Это — своеобразная деформация молекулы, вызванная действием постоянного внешнего магнитного поля H . Она так же не зависит от температуры, как и диамагнетизм (первый член). Явление магнитной поляризуемости может происходить лишь у систем, не обладающих сферической симметрией. Поэтому оно не наблюдается у сферических диамагнитных атомов типа благородных газов.

Состояния любой молекулы характеризуются, как известно: 1) состоянием движения электронов, 2) вращательным движением молекулы и 3) колебательным движением ядер. В случае молекулы H_2 энергия ближайшего возбужденного электронного состояния отличается от нормального состояния на столь большую величину энергии $\Delta E = E_2 - E_1$, что этот переход вряд ли может играть существенную роль в магнитной поляризуемости. Колебательное движение не создает магнитного момента и вообще не может влиять на второй член молекулы. Иначе обстоит дело с вращательным движением. Здесь не только возникает магнитный момент, но и разность энергии ΔE примерно на 3—4 порядка ниже, чем для электронных состояний. Первоначальные попытки рассчитать второй член магнитной восприимчивости привели к значению $+0,51 \cdot 10^{-6}$, между тем, как для первого члена вычисляется $-4,71 \cdot 10^{-6}$ [1].

Таким образом, расчет дает для $\chi_m = -4,20 \cdot 10^{-6}$, между тем как наилучшие опытные данные приводят к $\chi_m = -4,005 \cdot 10^{-6}$.

Недавно Гаррик и Рэмзи^[108] предприняли новую попытку рассчитать второй член восприимчивости, опираясь на данные магнитной радиочастотной спектроскопии вращательного спектра H_2 в молекулярных пучках. Исследование магнитных радиочастотных спектров позволяет непосредственно измерить все необходимые для этого расчеты величины с весьма большой точностью. Таким образом, получается для второго члена значение $+0,0990 \pm 0,0010 \cdot 10^{-6}$. Иными словами, второй член для молекулы H_2 оказался примерно в 45 раз меньше первого (первоначальный расчет [1] давал в пять раз большую величину). Новый расчет относится главным образом к низким температурам, когда вращательное состояние молекулы H_2 соответствует квантовому числу $I=1$, а колебательное $I=0$. Однако вряд ли можно думать, что при обычных температурах второй член может оказаться значительно больше.

Авторы не делают пока никаких выводов из полученного ими результата. Однако, поскольку их результат надо считать более точным, чем все предыдущие, то необходимо заключить, что у молекулы H_2 второй член восприимчивости играет практически ничтожную роль. Это обстоятельство свидетельствует об исключительной симметрии молекулы H_2 , которая наглядно проявляется в том, что H_2 — единственная молекула, у которой магнитное вращение плоскости поляризации (константа Вердэ) может быть вычислено в почти полном согласии с опытом по формуле, пригодной только для атомов (см. [186]).

Известно, что молекула H_2 может находиться в двух состояниях, обусловленных наличием ядерных спинов у протона: одно состояние — „ортоводород“ — соответствует взаимной параллельной ориентации обоих ядерных спинов в молекуле H_2 , другое состояние — „пара-водород“ — соответствует антипараллельной ориентации ядерных

спинов. Таким образом, параводород лишен ядерного магнитного момента, и для него все наши предшествующие рассуждения правильны. Напротив, ортоводород обладает ядерным магнитным моментом, равным $p_n = 5,579$ ядерного магнетона, и, следовательно, у него должен наблюдаться ядерный парамагнетизм. Таким образом, у ортоводорода восприимчивость должна выражаться тремя членами, где третий член (ядерный парамагнетизм) равен:

$$\chi_{\text{я}} = + \frac{N \mu_B^2}{3kT} \gamma_n^2 I(I+1).$$

Подставляя соответствующие значения γ и I для молекулы H_2 , получаем:

$$\chi_{\text{я}} = + \frac{1,70 \cdot 10^{-6}}{T}.$$

При обычных температурах $T \cong 300^\circ \text{K}$, $\chi_{\text{я}} = 0,006 \cdot 10^{-6}$ и является лишь ничтожной поправкой. Однако при гелиевых температурах $\chi_{\text{я}}$ становится равным поляризационному парамагнетизму [второй член формулы (III. 17)].

Исследования твердого водорода, произведенные Б. Г. Лазаревым и Л. В. Шубниковым [889], показали, что действительно при низких температурах магнитная восприимчивость H_2 выражается формулой:

$$\chi_m = -\chi_{\text{ма}} + \chi_{\text{я}} = -\chi_{\text{ма}} + \frac{C}{T},$$

где $C = 1,65 \cdot 10^{-6}$, что соответствует суммарному ядерному моменту $2p_n = 5,4$ ядерного магнетона.

Не подлежит сомнению, что магнитная восприимчивость молекулярного дейтерия D_2 и трития T_2 должна отличаться от восприимчивости H_2 . Это отличие должно иметь место не только при низких температурах, когда ядерный магнетизм играет заметную роль, но и при обычных температурах вследствие некоторого отличия в конфигурации и свойствах электронной оболочки H_2 от электронных оболочек D_2 и T_2 . Однако до сих пор не имеется достаточно точных экспериментальных данных на этот счет.

б) Молекулы N_2 и CO . Из спектроскопических данных известно, что у молекулы N_2 в нормальном состоянии (символически обозначаемом $1\Sigma_g$) электронный магнитный момент отсутствует. Таким образом, магнитная восприимчивость N_2 должна, подобно восприимчивости H_2 , состоять из двух почти независимых от температуры членов: диамагнитного и парамагнитного. Экспериментальное значение магнитной восприимчивости азота $\chi_m = -11,8 \cdot 10^{-6}$ (Хэвенс [86]).

Теоретическое вычисление диамагнитной восприимчивости для двух атомов азота, произведенное Грэем и Крюкшенком [126], при-

водит к $-16,56$, Энгюсом к $-15,8$. Формула (I.51a) также показывает, что диамагнитная восприимчивость $\chi_{\text{диа. пр.}}$ должна была бы быть примерно равна 15, если наблюдаемая оптическая поляризуемость молекулы $\alpha = 17,6$ [15]. Нельзя придавать слишком большого значения этим вычисленным величинам диамагнитного члена, поскольку в молекуле N_2 атомы связаны друг с другом настолько прочно, что химики склонны на основании энергетических соображений приписывать молекуле N_2 тройную связь $N \equiv N$ [104]. Тем не менее очевидно, что фактический диамагнетизм примерно на 25—30% меньше вычисленного. Повидимому, здесь имеет место поляризационный парамагнетизм $\sim +3,10^{-6}$. Иными словами, можно полагать, что тройной связи



соответствует поправка на поляризационный парамагнетизм порядка $+3 \cdot 10^{-6}$.

Может показаться странным то обстоятельство, что мы сопоставляем столь разные молекулы, как N_2 и окись углерода CO. Действительно, и химические и физические различия между ними весьма велики. Молекула N_2 не имеет к тому же электрического дипольного момента, а молекула CO обладает дипольным моментом $q = 0,11 \times 10^{-18}$ CGSE · см.

Тем не менее они обладают и некоторыми сходными особенностями. Диамагнитная восприимчивость окиси углерода $\chi_m = 11,8 \cdot 10^{-6}$ [84], т. е. в точности равна восприимчивости N_2 . И это далеко не случайное обстоятельство. Как известно, азот стоит в периодической системе между С и О. Поэтому молекулы CO и N_2 имеют одинаковое число электронов, равное 14. Одинаковое значение диамагнитной восприимчивости у N_2 и CO свидетельствует о том, что в молекуле N_2 и в молекуле CO орбиты этих 14 электронов обладают почти одинаковой структурой. А это, в свою очередь, означает, что валентные электроны, связывающие между собою атомы С и О, движутся таким образом, что С приближается к структуре C^- , а О приближается к структуре O^+ . Среди химиков уже давно дискутируется вопрос, следует ли рассматривать молекулу окиси углерода как гомеоплярную молекулу ($:C \equiv \ddot{O}:$) или как гетерополярную ($:C^- \equiv O^+:$). Если учесть, что по имеющимся спектроскопическим данным расстояние между ядрами в молекуле CO равно $d = 1,15 \text{ \AA}$, а дипольный момент $q = 0,11 \cdot 10^{-18}$, то для величины заряда e' каждого из атомов получается

$$e' = \frac{q}{d \cdot e} = \frac{0,11 \cdot 10^{-18}}{1,15 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}} = 0,06 \text{ электронного заряда.}$$

Таким образом, в молекуле CO мы имеем лишь некоторое ничтожное смещение электронного облака от кислорода к углероду, приближающее структуру CO к структуре N_2 .

Следовательно, строго говоря, этой молекуле нельзя приписать ни гетерополярной, ни гомеополярной структуры. Оба эти определения слишком грубы для характеристики истинного положения вещей.

Из экспериментально найденной поляризуемости $\alpha = 19,5 [^{106}]$ для диамагнетизма CO вычисляется значение, равное $-16,1 \cdot 10^{-6}$. Из сравнения этой цифры с опытным значением восприимчивости $\chi_m = -11,8$ получаем для парамагнитного члена значение около $4 \cdot 10^{-6}$.

в) Молекулы Cl_2 и Br_2 . Нормальное состояние этих молекул, согласно спектроскопическим данным, соответствует $^1\Sigma_0$. Иными словами, эти молекулы лишены электронного магнитного момента.

Экспериментальные магнитные данные таковы:

Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$

	Жидкость	Газ
Cl_2	36,8 $[^{106}]$	37,2 $[^{107}]$
Br_2	-55,2 $[^{108}]$ 56,4 $[^{107}]$	74 $[^{108}]$

Пользуясь данными о поляризуемости молекул, получаем из формулы Кирквуда следующие значения восприимчивости:

$$\chi_m = -38,8 \cdot 10^{-6} \text{ для } \text{Cl}_2 \text{ и } \chi_m = -66,5 \cdot 10^{-6} \text{ для } \text{Br}_2.$$

Сравнение экспериментальных данных с вычисленными показывает, что парамагнитный член восприимчивости у Cl_2 сравнительно мал, у Br_2 он весьма велик. Вообще говоря, поскольку нормальными состояниями атомов Cl и Br являются состояния 3P_2 , то связь в молекулах Cl_2 и Br_2 осуществляется плоскими π -орбитами. Этого рода связь способствует возникновению поляризационного парамагнетизма. Легкая деформируемость молекулы Br_2 сравнительно с молекулой Cl_2 еще более усиливает поляризационный парамагнетизм.

Поскольку молекулы хлора и брома в жидком и газообразном состояниях не ассоциируются в более сложные группы, можно полагать, что диамагнетизм их не должен существенно изменяться при изменении агрегатного состояния. Фактически теоретический расчет восприимчивости хлора опирается на данные о поляризуемости, полученные на газообразном Cl_2 . Было бы весьма желательно для полной проверки заново измерить магнитную восприимчивость газообразного хлора. Исследования Я. С. Шуром $[^{108}]$ парообразного брома приводят к значению восприимчивости, во-первых, чересчур отличной от значения для жидкости и, во-вторых, слишком большой по сравнению со всеми расчетными данными. На основании данных о строе-

нии атомов брома Энгюс теоретически вычисляет для $\text{Br}_2 \gamma_m = 62,24 \times 10^{-6}$, а Слэтер вычисляет $67,52 \cdot 10^{-6}$ [108]. Таким образом, очевидно, что значение, полученное Я. С. Шуром [108], слишком высоко.

г) Молекулы O_2 и S_2 . Известно, что кислород во всех агрегатных состояниях парамагнитен. Парамагнетизм газообразного кислорода (при не слишком больших давлениях) подчиняется закону Кюри в широком диапазоне температур. Из этого, очевидно, следует, что молекула O_2 обладает постоянным магнитным моментом. Спектроскопические данные указывают на состояние ${}^3\Sigma_1$, соответствующее моменту, равному $2M_B$. Непосредственные измерения момента O_2 по отклонению молекулярного пучка также подтверждают это заключение и приводят к значению момента, равному $2M_B$ [110].

В трудах по магнетохимии обычно подчеркивается то обстоятельство, что молекула кислорода обладает магнитным моментом, несмотря на то, что она имеет четное число электронов. Но это обстоятельство не содержит в себе никакого парадокса; мы знаем, ведь, немало атомных систем с четным числом электронов, обладающих при этом магнитным моментом (разд. II, гл. I). Существенным является другой факт. Магнитный момент атома кислорода, как следует из его основного спектрального состояния 3P_2 , равен $3M_B$ *). Таким образом, объединение двух атомов кислорода в молекулу сопровождается, во всяком случае, уменьшением магнитного момента, хотя и не приводит к его исчезновению, как это наблюдается в других двухатомных молекулах.

С этой точки зрения важно отметить, что при сжижении и особенно при затвердевании кислорода наблюдается сильное снижение его магнитной восприимчивости. Жидкий кислород следует закону Кюри — Вейсса $\gamma_m = \frac{C}{T - \theta'}$. При разбавлении кислорода жидким азотом величина θ закономерно уменьшается (рис. 50) [118].

При температурах, близких к абсолютному нулю, магнитная восприимчивость твердого кислорода почти не зависит от температуры, при дальнейшем повышении температуры до 20°K она медленно

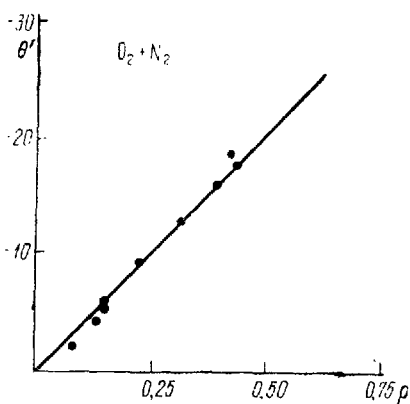


Рис. 50. Зависимость θ' жидкой смеси кислорода с азотом от относительной плотности кислорода в смеси.

*) Момент, равный gjM_B , для 3P_2 — состояния $g = \frac{3}{2}$, $j = 2$.

возрастает [115] (рис. 51 б). Затем, при плавлении кислорода, магнитная восприимчивость, убывая, следует закону Кюри—Вейсса (рис. 51 а). Этот своеобразный температурный ход магнитной восприимчивости кислорода позволил Льюису [116] высказать предположение об образовании, с понижением температуры, молекул $(O_2)_2$, т. е. O_4 .

Такие молекулы возникают в ничтожных концентрациях даже при обычных температурах в газообразном кислороде, как это доказывают спектры поглощения [117].

Магнитные свойства этих молекул, однако, не исследовались. Известно, что адсорбированный на древесном угле кислород диамагнитен [111–113]. Возможно, что здесь мы тоже имеем дело с молекулами O_4 .

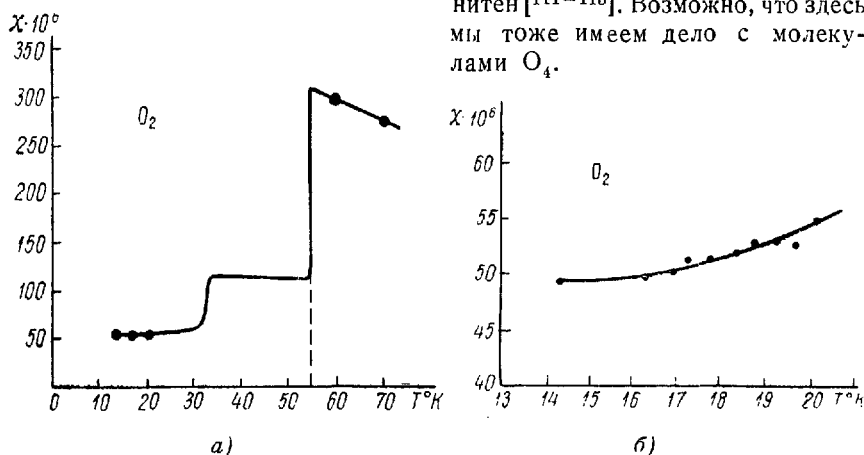


Рис. 51. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры.
а — жидкого и б — твердого кислорода.

Характерно, что чистый жидкий озон O_3 обладает независимой от температуры парамагнитной восприимчивостью $\chi = 0,14 (\pm 0,02) \times 10^{-6}$ [114].

Таким образом, повидимому, молекула O_3 в жидком состоянии лишена магнитного момента, а независимый от температуры парамагнетизм свидетельствует о значительной величине поляризационного парамагнетизма. Если рассчитать по (1.51а) диамагнитную восприимчивость O_3 , то она оказывается равной $-26,2 \cdot 10^{-6}$. Наблюдаемая парамагнитная восприимчивость равна $+6,7 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, поляризационная восприимчивость O_3 должна быть весьма большой, около $+32,9 \cdot 10^{-6}$, что объясняется, повидимому, наличием двух двойных связей в молекуле O_3 .

Аналогично молекулам кислорода O_2 , построены и молекулы серы S_2 , и их магнитный момент равен $2M_B$, в соответствии со спектральным состоянием $^3\Sigma_1^-$. В жидкой и твердой сере, где имеются молекулы S_6 , S_8 и, возможно, $S_n > 8$, парамагнетизм если и существует, то он крайне мал и перекрывается диамагнетизмом.

д) Молекула NO. Магнитная восприимчивость молекулы NO не следует закону Кюри $\chi = \frac{C}{T}$. Как показал Ван-Флек [1], основным состоянием этой молекулы является ${}^2\Pi$, и ему отвечают два уровня: ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ и ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$. Разность энергии ΔE между этими уровнями

сравнима с энергией теплового движения kT при обычных температурах. Для верхнего уровня ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ вычисленный эффективный момент $p_{эфф} = 2$; для нижнего уровня ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ момент $p_{эфф} = 0$.

Вследствие этого по мере понижения температуры молекула NO переходит в нижнее состояние с $p_{эфф} = 0$. При повышении температуры, напротив, молекула NO переходит в возбужденное верхнее состояние с моментом $p_{эфф} = 2$. Ван-Флек [1] показал, что опытные данные строго подтверждают теоретическую формулу, выведенную из только что изложенных соображений:

$$p_{эфф} = 2 \sqrt{\frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}},$$

где

$$x = \frac{\Delta E}{kT} \cong \frac{173}{T}.$$

В табл. 17 сопоставлены вычисленные и наблюдаемые значения $p_{эфф}$ для молекулы NO.

Таблица 17

$p_{эфф}$ молекулы NO в зависимости от температуры [1]

T	$p_{эфф}$ выч.	$p_{эфф}$ изм.
0	0	
50	1,098	
100	1,489	
112,8	1,546	1,535
135,5	1,624	1,627
157,2	1,678	1,679
165,4	1,695	1,691
178,0	1,718	1,713
194,7	1,744	1,732
216,0	1,771	1,768
238,4	1,794	1,794
250,6	1,807	1,807
289,2	1,833	1,841
290,2	1,834	1,834
292,1	1,836	1,837
350	1,864	—
500	1,908	—
1000	1,955	—
	2,000	—

§ 2. Молекулы органических соединений с насыщенной валентностью и схема эмпирических закономерностей Паскаля

Органические соединения являют собою яркий пример молекул с неполярной связью. Эти молекулы можно разбить на три основных вида:

- 1) молекулы органических соединений с насыщенной валентностью;
- 2) молекулы органических соединений с ненасыщенной валентностью, или свободные радикалы и бирадикалы;
- 3) комплексные соединения.

Первый вид соединений укладывается в стройную систему классической органической химии, опирающейся на четырехвалентность углерода, трехвалентность азота, двухвалентность кислорода и серы и одновалентность водорода.

Второй вид соединений обнаруживает аномальную трехвалентность углерода, двухвалентность азота и одновалентность кислорода и серы.

Третий вид соединений содержит металлические ионы, вкрапленные в сложный органический комплекс и обнаруживающие аномальную валентность.

Область органических соединений с насыщенной валентностью охватывает огромное количество веществ. Исследование магнитных свойств этих веществ обнаружило ряд эмпирических закономерностей, приведенных в систему П. Паскалем [120] и позволяющих заранее предвычислять магнитную восприимчивость любого соединения на основе данных о структурной его формуле. Можно сказать, что в этом отношении органические соединения с нормальной валентностью представляют собою уникальный случай. Правила расчета их магнитной восприимчивости, открытые Паскалем, неоднократно проверялись на опыте и не вызывают серьезных сомнений.

П. Паскаль произвел огромное число измерений магнитной восприимчивости органических соединений преимущественно в жидком и твердом состоянии. Эмпирические закономерности, установленные Паскалем, явились обобщением этих экспериментальных исследований. Мы их рассматриваем здесь как эмпирические правила расчета магнитной восприимчивости.

Ряд исследователей установили, что влияние температуры на магнитную восприимчивость органических неполярных соединений нормальной валентности не превосходит 1% при изменении температуры на 50° [92]. Это означает, что правила Паскаля вблизи нормальной температуры практически от нее не зависят. Было показано [93], что магнитная восприимчивость органических соединений сильно снижается от поглощенного в них из атмосферы кислорода. Снижение это составляет несколько процентов, а иногда (гептан) достигает даже 8,5%. В свете этих фактов, повидимому, потребуется подвергнуть тщательной проверке почти все значения восприимчивости.

Опираясь на факты, открытые в области молекулярной рефракции Брюлем [121], Паскаль исходил из предположения, что магнитная восприимчивость молекулы состава $A_\alpha, B_\beta, C_\gamma \dots$ может быть представлена в следующем виде:

$$\chi_m = x\chi_A + y\chi_B + z\chi_C + \dots + \lambda = \sum_{i=1}^k a_i \chi_{A_i} + \lambda, \quad (\text{III. 18})$$

где χ_A, χ_B, χ_C — атомная восприимчивость элементов $A, B, C \dots$, либо непосредственно измеренная в чистом виде, либо определенная каким-либо косвенным путем, а λ — поправочный член, зависящий от

структуры молекулы и равный нулю в нормальных насыщенных соединениях. Строя систему атомных констант χ_A , χ_B и т. д., Паскаль исходил из опытных данных о диамагнитной восприимчивости чистых галоидов хлора и брома, исследованных в жидком состоянии, и полагал, что восприимчивость Cl_2 и Br_2 просто равна удвоенным χ_{Cl} и χ_{Br} . Таким образом, им было найдено для атомов

$$\chi_{\text{Cl}} = -20,1 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_{\text{Br}} = -30,6 \cdot 10^{-6}.$$

„Восприимчивость атомов галоидов“ была принята за опорные точки. Далее, был исследован ряд хлорзамещенных соединений, в которых один атом водорода заменен хлором. Хлорзамещенные соединения сравнивались со своими исходными соединениями, и определялась разница в восприимчивости. Например:

	$-\chi_m \cdot 10^6$	Разность Δ
Этилацетат $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	55	17,3
Этилхлорацетат $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	72,3	
Ацетон CH_3COCH_3	34,8	16,8
Хлорацетан $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$	51,0	
Бензол C_6H_6	55	3 · 17,3
Трихлорбензол $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	106,2	

Найденная таким образом разность Δ интерпретировалась, как $\Delta = \chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{H}}$, откуда находилась предполагаемая восприимчивость атома водорода в органических соединениях $\chi_{\text{H}} = \chi_{\text{Cl}} - \Delta = 2,93 \cdot 10^{-6}$. Затем сравнивались между собою соединения, отличающиеся друг от друга на $n - \text{CH}_2$, где n — целое число. Так, изучался сначала ряд предельных углеводородов:

	$-\chi_m \cdot 10^6$	Разность Δ
Гексан C_6H_{14}	76,2	2 · 11,9
Октан C_8H_{18}	99,0	
Децин $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	125,0	2 · 13

Далее, изучались, например, соединения этиленового ряда:

	$-\chi_m \cdot 10^6$	Разность
Триметилэтилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{C}=\text{CHCO}_2$	54	3 · 11,4
Октилен C_8H_{16}	88,1	

Затем ароматические соединения:

	$-\chi_m \cdot 10^6$	Разность
Бензол C_6H_6	55	12,0
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	67	
Метоксипен $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	78,8	11,8

и т. д.

Из этих разностей определялось среднее значение, которое принималось за восприимчивость этиловой группы CH_2 .

Таким образом было найдено, что $\chi_{\text{CH}_2} = -12,35 \cdot 10^{-6}$.

Подставляя для водорода ранее найденную величину $\chi_{\text{H}} = -2,93 \cdot 10^{-6}$, Паскаль нашел таким образом из χ_{CH_3} атома углерода $\chi_{\text{C}} = -6 \cdot 10^{-6}$.

Паскаль попытался проверить эту величину путем непосредственных измерений восприимчивости сахарного угля и алмаза, у которых действительно оказалось $\chi_{\text{C}} \approx -6 \cdot 10^{-6}$. При дальнейшем рассмотрении большого числа разнообразных соединений Паскаль сравнивал вычисленные значения молекулярной восприимчивости с экспериментально найденными и принимал разность между ними за поправочный член λ . Поправки λ имели в одних случаях положительный знак (т. е. уменьшение диамагнетизма), в других — отрицательный (т. е. увеличение диамагнетизма). Для весьма сложных молекул необходимо было вводить несколько поправочных членов, суммирующих отдельные поправки. Таким образом, в общем случае формула Паскаля приняла вид:

$$\chi_m = \sum_{i=1}^k a_i / A_i + \sum_{i=1} \lambda_i. \quad (\text{III. } 19)$$

В результате этих вычислений и сравнений Паскалем была выработана следующая система.

Все органические соединения с насыщенной валентностью были разделены на следующие группы:

I. Органические соединения, не содержащие кислорода.

II. Органические ароматические соединения, не содержащие ни кислорода, ни галоидов.

III. Органические кислородные соединения, не содержащие ни галоидов, ни азота.

IV. Органические соединения, содержащие кислород и азот, но не содержащие галоидов.

V. Органические галоидные соединения.

Рассмотрим эти группы.

§ 3. Органические соединения, не содержащие кислорода

К этого рода соединениям относятся:

1) Предельные углеводороды типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Как уже указывалось, в них поправочный член λ принимается равным нулю.

К сожалению, пока не удастся проверить это правило на простейшем из углеводородов этого ряда — на метане CH_4 . Исходя из предположений Паскаля, следует ожидать для метана $\chi_{\text{CH}_4} = -17,72 \cdot 10^{-6}$.

Экспериментальное значение, полученное на жидком метане $[^{122}]$, составляет $—40,1 \cdot 10^{-6}$, а на газообразном метане $[^{123}]$ $—12,2 \cdot 10^{-6}$.

Данные, полученные на жидком метане, с экспериментальной точки зрения должны быть более надежными, чем измеренные на газе. Видимо, однако, оба эти значения сомнительны.

Из опытных данных о поляризуемости диамагнитная восприимчивость метана вычисляется равной $—15,88 \cdot 10^{-6}$.

2) Амины. Общая формула $C_nH_{2n+2-p}(NH_2)_p$.

И здесь $\lambda = 0$, а атому азота N приписывается восприимчивость $\chi_N = —5,57 \cdot 10^{-6}$, полученная из измерений чистого азота.

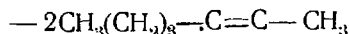
3) Этиленовые соединения. При наличии в молекуле двойной связи $C=C$ Паскаль вводит снижающую поправку $\lambda = +5,47 \cdot 10^{-6}$.

Эта поправка получена на основании изучения довольно сложных соединений. Поэтому интересно проверить ее на простейшем соединении — этилене C_2H_4 . Применяя правило Паскаля, мы должны получить для молярной восприимчивости этилена $\lambda = [—(2 \cdot 6,0 + 4 \cdot 2,9) + 5,47] \cdot 10^{-6} = —18,13 \cdot 10^{-6}$. Экспериментальные данные сильно расходятся между собою. Для жидкого этилена найдено $[^{122}]$ $\chi_m = —44,8 \cdot 10^{-6}$, для газообразного этилена $[^{123}]$ $\chi_m = —12,0 \cdot 10^{-6}$. Значение, полученное на жидком этилене, с экспериментальной точки зрения, должно быть более надежным, однако оно явно превосходит все ожидаемые значения. Очевидно, эти данные требуют тщательной опытной проверки. Если воспользоваться расчетным методом Ганса — Мровки $[^{91}]$, то, на основании опытных данных о поляризуемости молекулы C_2H_4 , получится для чистого диамагнетизма этой молекулы $\chi_{диа} = —20,2 \cdot 10^{-6}$.

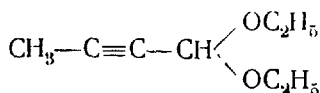
4) Диэтиленовые соединения. Введение второй этиленовой связи приводит к дальнейшему снижению суммарного диамагнетизма, несколько меньшему, чем у этиленовых соединений. Таким образом, для диэтиленовой связи $C=C—C=C$ поправочный член $\lambda = +10,56 \cdot 10^{-6}$.

5) Полиэтиленовые соединения. Введение дальнейших этиленовых связей не отражается на суммарной восприимчивости молекулы. Этот вывод следует, по мнению Паскаля, из того, что этиленовые связи не оказывают сильного влияния на суммарную восприимчивость алиловых производных. Для полиэтиленовых соединений λ точно такое же, как и для диэтиленовых.

6) Ацетиленовые соединения. Соединения, содержащие два атома углерода, связанных тройной связью $—C \equiv C—$, имеют, согласно Паскалю, $\lambda = +0,77 \cdot 10^{-6}$. Это правило выведено на основании изучения нескольких довольно сложных соединений, как, например, гептин



или тетролацеталь



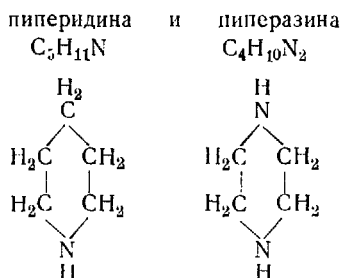
К сожалению, оно не может быть до сих пор проверено на простейшем из них — ацетилене C_2H_2 . По схеме Паскаля следует ожидать для молярной восприимчивости ацетилена $\chi_m = -19,83$.

Имеющееся в литературе значение молярной восприимчивости, найденное Биттером [123] для газообразного C_2H_2 , равное $12,5 \cdot 10^{-6}$, вызывает серьезные сомнения с экспериментальной точки зрения [109]. На основании опытных данных о поляризуемости молекулы ацетилена молярная восприимчивость оказывается равной $\chi_{\text{диа}} = -21 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, чистый диамагнетизм молекулы несколько больше суммы диамагнетизмов отдельных атомов.

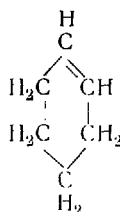
Если тройная связь оказывается в цепи, содержащей также ароматическое ядро, то поправочный член этой тройной связи достигает величины $\lambda = +1,54 \cdot 10^{-6}$. При наличии в цепи двух ароматических ядер λ удваивается. Так, например, в фенилацетилене $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ поправка на тройную связь составляет $+0,77 \cdot 10^{-6}$. В толане $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, где имеются два ароматических ядра, $\lambda = +1,54 \cdot 10^{-6}$.

7) Аллиловые производные. В соединениях, содержащих аллиловую группу $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R})$, поправочный член $\lambda = +4,51 \cdot 10^{-6}$.

8) Полиметиленовые (алициклические) производные. Поправочные члены для производных

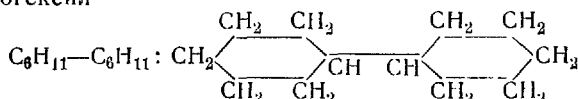


равны $\lambda = +2,98 \cdot 10^{-6}$ для циклогексанового ряда и $\lambda = +7,20 \cdot 10^{-6}$ для циклопропанового, циклобутанового и циклопентанового рядов. Атому азота приписывается в пиперидине не ранее приведенное (стр. 177) значение восприимчивости $\chi_N = -5,57 \cdot 10^{-6}$, а новое, равное $-4,6 \cdot 10^{-6}$, как свойственное циклическим соединениям.

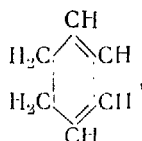
Циклогексен C_6H_{10} 

обнаруживает поправочный член $\lambda = +6,91 \cdot 10^{-6}$.

Дициклогексил



имеет поправочный член $\lambda = +7,78 \cdot 10^{-6}$.

Циклогексадиен C_6H_8 

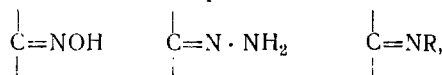
имеющий, в отличие от циклогексена, две двойные связи, обнаруживает понижение суммарного диамагнетизма на $\lambda = +10,56 \cdot 10^{-6}$.

9) Азотистые соединения. Алифатические соединения, содержащие азот, обнаруживают ряд особенностей.

а) Двойная связь между атомами азота $N=N$, имеющаяся у азопроизводных, снижает суммарный диамагнетизм на $\lambda = +1,82 \cdot 10^{-6}$.

б) Двойная связь между атомами углерода и азота $C=N$, встречающаяся главным образом в

оксидах, гидронозах и азометинах

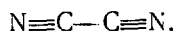


имеет поправочный член $\lambda = +8,16 \cdot 10^{-6}$.

в) Тройная связь между атомами углерода и азота $RC \equiv N$.

Характерными представителями этой группы являются нитрилы или цианистые соединения. Поправочный член в них равен $\lambda = +0,77 \cdot 10^{-6}$.

Представляет интерес проверка этого правила на простейшем соединении данного ряда — молекуле $(CN)_2$



Экспериментальное значение молярной восприимчивости жидкого циана $[\chi_{(CN)_2}] = -21,6 \cdot 10^{-6}$. Вычисление по Паскалю приводит в точности к значению $\chi_{(CN)_2} = -21,6 \cdot 10^{-6}$.

Любопытно, что из опытных данных о поляризуемости газообразного $(\text{CN})_2$ получается значительно большая величина диамагнитной восприимчивости, а именно $\chi_{\text{диа}} = -35,3 \cdot 10^{-6}$. Возможно, следовательно, что парамагнитный член восприимчивости в данном случае весьма велик ($\sim +13 \cdot 10^{-6}$).

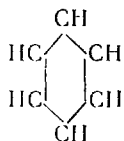
г) Четверная связь между атомами углерода и азота ($\text{RC}\equiv\text{N}$) предполагалась прежде у карбиламинов (изонитрилов). Паскаль указывает для нее $\lambda = 0$. Следует заметить, однако, что в настоящее время наличие четверной связи в изонитрилах вообще отрицается [124, 125]. Считается наиболее вероятным, что в изонитрилах связь между углеродом и азотом двойная $\text{R}-\text{N}=\text{C}$. В таком случае необходимо ожидать, что поправочный член восприимчивости должен быть $\lambda = +8,16 \cdot 10^{-6}$. Магнетохимическое исследование изонитрилов могло бы, таким образом, внести ясность в этот вопрос. К сожалению, имеющихся опытных данных слишком мало для каких-либо заключений о природе изонитрилов.

д) Азины, $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$, обнаруживают значительный поправочный член $\lambda = +10,18 \cdot 10^{-6}$, отнюдь, однако, не соответствующий двум двойным связям $\text{C}=\text{N}$ (см. пункт б).

§ 4. Органические ароматические соединения, не содержащие ни кислорода, ни галогенов

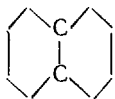
Паскаль делит этот класс соединений на три группы по характеру связи углерода:

1) моноциклический углерод, т. е. углерод бензольного и пиридинового ряда. Поправочный член для этого типа связи на каждый углеродный атом равен



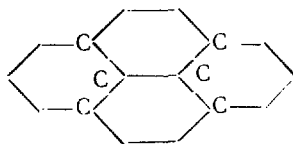
$$\lambda = -0,24 \cdot 10^{-6};$$

2) бициклический углерод, т. е. углерод, общий двум кольцам (как, например, центральные атомы углерода в нафталине или хинолине). Поправочный член для этого типа связи на каждый бициклический углеродный атом равен



$$\lambda = -3,07 \cdot 10^{-6};$$

3) трициклический углерод, т. е. углерод, общий трем кольцам (как, например, в пирене $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$). Поправочный член для этого типа связи на каждый трициклический углеродный атом равен



$$\lambda = -4,03 \cdot 10^{-6};$$

4) азот, связанный с циклическим углеродом. Если циклический углерод связан одиной валентной связью с атомом азота, то на каждый атом азота вводится поправочный член $\lambda = +1,05 \cdot 10^{-6}$.

§ 5. Органические кислородные соединения, не содержащие ни галогенов, ни азота

Атом кислорода в органических соединениях, по мнению Паскаля, либо диамагнитен, либо слабо парамагнитен. Он различает три вида связи атома кислорода, при которых последний обладает различными восприимчивостями:

1) атом кислорода с двумя одиночными связями $-\text{O}-$, присоединенный к двум различным атомам:

$$\chi_{-\text{O}-} = -4,61 \cdot 10^{-6};$$

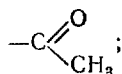
2) атом кислорода, присоединенный двойной связью к атому углерода $\text{C}=\text{O}$:

$$\chi_{=\text{O}} = +1,73 \cdot 10^{-6},$$

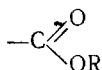
причем этот парамагнетизм не зависит от температуры. Он встречается в альдегидах



и кетонах



3) атом кислорода с двойной связью в карбоксильной группе



имеет восприимчивость $\chi_{=\text{O карбокс}} = -3,36 \cdot 10^{-6}$, между тем как второй атом кислорода имеет по 1) $\chi_{-\text{O}-} = -4,61 \cdot 10^{-6}$.

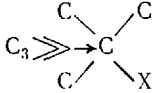
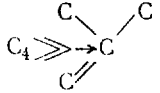
Это резкое непостоянство магнитной восприимчивости атома кислорода в различных соединениях не должно вызывать удивления. Оно является кажущимся и возникло исключительно потому, что Паскаль считал восприимчивость углерода и водорода во всех этих случаях постоянной и тем самым искусственно сводил все изменения в атомах С, Н и О к изменениям одного лишь кислорода. Не удивительно, что при такой концепции „восприимчивость“ кислорода подвергается резким и непонятным колебаниям. Ниже мы увидим, каков фактический смысл этих колебаний. Перечисленные здесь правила должны рассматриваться лишь как правила для расчета восприимчивостей.

В зависимости от положения атома кислорода по отношению к атомам углерода в суммарный расчет должен быть введен поправочный член λ . Паскаль называет атом углерода третичным или, соответственно, четвертичным, в зависимости от того, 3 или 4 валентности

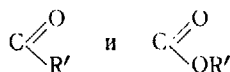
его насыщены атомами углерода (независимо от их числа). Третичные и четвертичные атомы углерода он обозначает символами C_3^α , C_3^β , $C_3^\gamma \dots$ и C_4^α , C_4^β , $C_4^\gamma \dots$, где α , β и γ и т. д. обозначают их положения по отношению к кислороду. Поправочный член λ , вводимый в расчет восприимчивости, имеет соответствующие значения для различных кислородных соединений, содержащих этиленовую связь. Они приведены в табл. 18.

Таблица 18

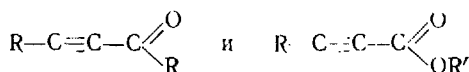
Поправочный член λ кислородных соединений с этиленовой связью

Положение	Третичный углерод	Четвертичный углерод
		
$\alpha, \gamma, \delta, \epsilon$	$\lambda = -1,29 \cdot 10^{-6}$	$\lambda = -1,54 \cdot 10^{-6}$
β	$\lambda = -0,48 \cdot 10^{-6}$	$\lambda = -0,48 \cdot 10^{-6}$
Φ, τ	$\lambda = -0,77 \cdot 10^{-6}$	$\lambda = -0,96 \cdot 10^{-6}$
θ, ι	$\lambda = 0$	$\lambda = 0$

Кроме того, тройная связь с группами



для соединений типа



имеет поправочный член $\lambda = +0,82 \cdot 10^{-6}$.

В ароматических кислородных соединениях моноциклический атом углерода должен рассматриваться как третичный, если он не имеет боковой цепи. В противном случае он эквивалентен четвертичному углероду.

§ 6. Органические соединения, содержащие кислород и азот, но не содержащие галогенов

К этого рода соединениям азота относятся:

1) азоксисоединения типа $\text{R}-\text{N}=\text{O}$



(в них азот ведет себя подобно третичному углероду);

2) нитрозосоединения типа —N=O ; для них поправочный член может быть вычислен в предположении, что эта группа аналогична группе —C=O ;



3) амиды и имиды; в моноамидах атому азота присписывается молярная восприимчивость $\text{—}1,54 \cdot 10^{-6}$ в диамидах и имидах $\text{—}2,11 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, в схеме Паскаля восприимчивость азота претерпевает столь же сильные колебания, как и восприимчивость кислорода, и по той же причине, о которой была речь выше. Бхатнагар и Мазур в своей книге [119] замечают, что там, где азот оказывается совместно с кислородом, он, повидимому, вообще не следует аддитивной схеме Паскаля.

§ 7. Органические галоидные соединения

Паскаль, рассматривая эти соединения, формулирует следующие правила:

1) одногалоидные производные; поправочный член для соединений, содержащих один атом Cl, равен

$$\lambda = +3,07 \cdot 10^{-6},$$

для соединений, содержащих один атом Br или J,

$$\lambda = +4,08 \cdot 10^{-6};$$

2) двухгалоидные производные; в таких соединениях, как галоидные соединения этилена и амила, которые получаются путем насыщения этиленовых углеводов, поправочный член имеет следующие значения:

$$\text{для дихлорпроизводных } \lambda = +4,32 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{для дибромпроизводных } \lambda = +6,24 \cdot 10^{-6};$$

3) два атома галоида, присоединенных к одному и тому же атому углерода, приводят к дальнейшему понижению диамагнетизма; на каждую группу Cl_2 поправочный член $\lambda = +1,44 \cdot 10^{-6}$.

Если в соединении, кроме того, имеется атом водорода, как, например, в хлористом этилидене, $\text{CH}_2\text{—C—Cl}_2$, то поправочный член



достигает значения $\lambda = +6,43 \cdot 10^{-6}$;

4) ароматическое ядро; если группа CHCl_2 присоединена к бензольному кольцу, то λ значительно меньше.

Таковы в основном правила расчета молярной восприимчивости органических соединений, найденные Паскалем.

§ 8. Интерпретация системы Паскаля

а) Критика системы Паскаля. На протяжении ряда лет делалось немало критических замечаний по адресу системы Паскаля и немало попыток ее исправления и истолкования. Прежде всего вызывают сомнения значения атомных констант γ_{A_i} . Так, исследования жидкого хлора недостаточно точны. Тем более сомнительны исследования брома, поскольку наблюдается резкое отличие между восприимчивостью жидкого и газообразного брома. Поэтому вряд ли можно считать хлор и бром за опорные точки системы. Тем более сомнительно вычисление атомной восприимчивости из молекулярной. А между тем уже небольшие колебания в значении, например, γ_{Cl} должны были привести к значительной погрешности в вычислении по методу Паскаля константы водорода γ_H (см. стр. 175). Вычисление Паскалем магнитной восприимчивости этиловой группы (стр. 176) также представляется недостаточно обоснованным. Если гексан, октан и декан действительно отличаются друг от друга числом этиловых групп, то отличие бензола от толуола вряд ли можно объяснять (как это делает Паскаль) только наличием или отсутствием этиловой группы. Проверка найденной Паскалем атомной константы углерода $\gamma_C = -6 \cdot 10^{-6}$ путем измерений восприимчивости сахарного угля вызывает серьезные сомнения, так как уже черная окраска сахарного угля ясно свидетельствует о том, что внешние электроны углерода здесь находятся в иных состояниях, чем в бесцветных молекулах, например предельных углеводов. То обстоятельство, что восприимчивость сахарного угля почти совпала с восприимчивостью алмаза (см. стр. 176), показывает, что эти измерения мало убедительны. Из поляризуемости алмаза следует ожидать $\gamma_{\text{алмаз}} = -7 \cdot 10^{-6}$, между тем как опыт дал $\gamma_{\text{алмаз}} = -6 \cdot 10^{-6}$. Но естественный алмаз, несомненно, содержал какие-то примеси, так что измеренная на естественном алмазе восприимчивость никак не может служить основой для вычислений.

Известно, что по своим оптическим свойствам (рефракции) органические соединения можно разбить на две группы. Большая часть соединений сравнительно хорошо подчиняется закону аддитивности рефракций (или соответственно поляризуемостей). Другая группа соединений, как, например, ароматические соединения и вещества, содержащие сопряженные двойные связи (двойные связи, чередующиеся с одиночными), обнаруживают характерные отклонения от аддитивности.

Поскольку система Паскаля исторически возникла из системы рефракций, то естественно сравнить некоторые атомные константы восприимчивости, найденные Паскалем, с атомными константами восприимчивости, вычисленными из поляризуемости (по рефракции).

Атом	Атомные константы восприимчивости по Паскалю — $\chi_{A_i} \cdot 10^6$	Атомные константы рефракций (из предельных углеводородов)	Атомные восприимчивости, вычисленные из поляризуемости — $\chi_{A_i} \cdot 10^6$
С	6	2,418—3,373	7,47—8,8
Н	2,9	1,10—1,068	1,98—2,00

Таким образом, уже с самого начала, в силу неудачно подобранных опорных точек, система Паскаля численно не согласуется с системой рефракций. Тем не менее некоторые авторы (например Клемм) не видели в этом никакого недостатка [91].

В качестве главного недостатка системы Паскаля неоднократно отмечалось то, что атомная константа кислорода по Паскалю не только резко меняется по величине в различных соединениях, но даже меняет свой знак. Вторым недостатком признается обычно обилие конститутивных поправок λ в системе восприимчивостей Паскаля, в отличие от системы рефракций (т. е. принцип аддитивности соблюдается в рефракциях гораздо лучше, чем в системе восприимчивостей Паскаля). Было сделано немало попыток исправить или истолковать эти поправки. Однако эти попытки подвергались серьезной критике. Так, попытку исправления системы Паскаля предложили Грэй и Крюикшенк [126]. Но эта попытка основана на переоценке точности приближенных теоретических квантовомеханических расчетов и пытается извлечь крайне далеко идущие выводы из расхождения вычисленных значений с опытными. Эту линию продолжил Клоу [128]. Стонер [127], в свою очередь, пытался объяснить все консти-

тутивные поправки исключительно изменением фактора $\sum_{i=1}^k \frac{r_i^2}{r_i^2}$

в диамагнитной восприимчивости, т. е. сокращением или раздуванием электронных орбит, с чем нельзя согласиться.

Такое неудовлетворительное положение с интерпретацией системы Паскаля привело к тому, что в некоторых монографиях по магнетизму и по строению молекул система Паскаля либо вообще игнорируется, либо упоминается лишь мимоходом. Но игнорировать огромный эмпирический материал невозможно.

б) Переработанная система Паскаля. В самое последнее время Паскаль и его сотрудники повторили большую часть из своих прежних измерений, уточнили численные значения восприимчивости многих органических соединений и нацело переработали прежнюю систему констант.

Для этой цели прежде всего сравнивались между собою углеводороды, отличающиеся друг от друга на 1—3 этиловые группы

(CH_3) [129]. Аналогичное исследование произвел также Брёрса [107]. В результате этих исследований первые авторы получили из 36 соединений для CH_3 восприимчивость $\chi_{\text{CH}_3} = -11,4 \cdot 10^{-6}$, а последний определил из 48 соединений $\chi_{\text{CH}_3} = -11,37 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, для этиловой группы принимается теперь значение $\chi_{\text{CH}_2} = -11,4 \cdot 10^{-6}$.

Если в прежних работах Паскаль опирался на данные о жидком хлоре, полагая, что диамагнитная восприимчивость атома хлора сохраняется в неполярных молекулах, то теперь Паскаль и его сотрудники отмечают, что данные измерения жидкого хлора недостаточно точны и не могут служить опорой системы.

Исследуя разветвленные углеводороды, эти авторы заключили, что на каждую группу CH_3 необходимо при разветвлении ввести поправочный член $\lambda = -0,85 \cdot 10^{-6}$.

Учитывая это обстоятельство и рассматривая с этой точки зрения предельные углеводороды, Паскаль и его сотрудники определили новые значения атомной восприимчивости как водорода, так и углерода в органических соединениях. А именно, представляя восприимчивость предельного углеводорода состава C_nH_{n+2} в виде

$$\chi_{\text{C}_n\text{H}_{n+2}} = n\chi_{\text{CH}_2} + 2\chi_{\text{H}} + 2\lambda_{\text{CH}_3},$$

авторы получают $\chi_{\text{H}} = -2 \cdot 10^{-6}$.

Вычитая далее $2\chi_{\text{H}}$ из восприимчивости χ_{CH_2} , они приводят к значению $\chi_{\text{C}} = -7,4 \cdot 10^{-6}$. Подставляя все эти новые данные в значения восприимчивости алкоholes, они получают для кислорода

$$\chi_{\text{O}} = -5,3 \cdot 10^{-6}.$$

В прежней системе констант Паскаля кислород имел переменную восприимчивость. Теперь оказалось, что можно приписать кислороду в первичных, вторичных и третичных алкоholes одну и ту же атомную константу.

Если сопоставить новые значения атомных констант χ_{H} и χ_{C} значениями, вычисленными нами из поляризуемости (см. стр. 185), то мы видим, что эти цифры теперь почти совпадают. Таким образом, значения основных атомных констант восприимчивости ныне фактически приведены в соответствие с основными константами рефракций.

В целом школа Паскаля теперь дает константы, приведенные в табл. 19.

Кроме того, Паскаль и его сотрудники рассчитали восприимчивость, соответствующую различным видам „связей“ (табл. 20). Авторы не приводят, однако, подробностей метода вычисления этой восприимчивости связей. О нем приходится отчасти лишь догадываться.

Таблица 19

Константы переработанной схемы Паскаля

Вещество	$-\gamma_m \cdot 10^6$	Связи	$\lambda \cdot 10^6$
H	2	Двойная связь	+ 5,5
C	7,4	Метил CH_3	- 0,85
O (алкоголи)	5,3	Бензол	- 15,1
C=O (альдегиды и кетоны)	6,4	Антрацен	- 49,1 [130] *)
CO ₂ (кислоты)	15,15	Тиофен	- 14,22
S	16,9	C $\equiv$ N	+ 4,0 [130] *)
N	9		
Cl	18,5		
Br	27,8		
J	42,8		

Повидимому, авторы исходили из следующих предположений. Пусть, например, имеются два атома углерода



суммарная восприимчивость обоих, связанных одиночной связью атомов равна (из табл. 19) $\gamma_{2C} = -14,8 \cdot 10^{-6}$. Согласно вычислениям Паулинга, восприимчивость четырехзарядного иона углерода

$$\gamma_{C^{4+}} = -0,15 \cdot 10^{-6}.$$

Значит, суммарная восприимчивость внутренних оболочек обоих ионов $\gamma_{2C^{4+}} = -0,3 \cdot 10^{-6}$. В таком случае суммарная восприимчивость внешних оболочек обоих атомов углерода $\gamma_{2C} - \gamma_{2C^{4+}} = (-14,8 + 0,3) 10^{-6} = -14,5 \cdot 10^{-6}$.

Всего у двух атомов углерода 8 внешних электронов, в связывании двух атомов друг с другом участвуют два электрона, т. е. $\frac{1}{4}$ суммарного количества. Восприимчивость этой пары электронов, называемой „связью“,

Таблица 20

Восприимчивость связей [129, 131]

Связи	$-\chi \cdot 10^6$
C—C	3,7
C—H	3,85
C—O	4,5
O—H	4,65
C—S	10,3
S—H	10,45
C—N	4,85
N—H	5,00
C—Cl	20,35
C—Br	29,65
C—J	44,05
C $\equiv$ C	1,9
C=O	2,7

*) При этом указывается, что для нитрилов λ положительна в ароматических соединениях и отрицательна в алифатических.

равна

$$\chi_{C-C} = \frac{1}{4} (\chi_{2C} - \chi_{2O}) = -\frac{14,5}{4} \cdot 10^{-6} = \\ = -3,65 \cdot 10^{-6} \approx -3,7 \cdot 10^{-6}.$$

В случае двойной связи $C=C$ участвуют не два, а четыре электрона; диамагнитная восприимчивость их должна быть равна $2 \cdot (-3,7 \cdot 10^{-6}) = -7,4 \cdot 10^{-6}$, но, как показывает опыт, диамагнетизм двойной связи меньше приведенной величины на $\lambda = 5,5 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, восприимчивость двух пар электронов, осуществляющих двойную связь $C=C$, равна

$$\chi_{C=C} = (-7,4 + 5,5) \cdot 10^{-6} = -1,9 \cdot 10^{-6}.$$

К сожалению, метод вычисления Паскалем и его сотрудниками восприимчивости связей в ряде случаев остается непонятным.

Остается также неясным, в какой мере сохраняются теперь остальные конститутивные поправки λ , найденные ранее Паскалем для различного вида связей. Авторы [181] указывают, что этих поправок было слишком много и что они теперь намерены оставить лишь те из них, которые отвечают наиболее определенному виду строения.

в) Физическая интерпретация систем Паскаля. Чтобы разобратся в закономерностях, найденных Паскалем и его школой, необходимо учесть, что восприимчивость любой диамагнитной молекулы (т. е. молекулы, лишенной собственного магнитного момента) является суммой двух членов:

$$\chi = \chi_{\text{диа. прец}} + \chi_{\text{пара. пол'}}$$

т. е. прецессионного диамагнетизма и поляризационного парамагнетизма. Поскольку прецессионный диамагнетизм непосредственно связан с оптической рефракцией, то очевидно, что система аддитивности рефракций должна в какой-то форме отображаться в системе аддитивности прецессионных диамагнитных восприимчивостей. Исследование рефракций показывает, что для неаддитивных соединений рефракция соединения может быть несколько выше или несколько ниже вычисленной суммы атомных рефракций. В первом случае вводится поправочный член, называемый „экзальтацией“, во втором — „депрессией“. Эти поправочные члены должны находить отражение в прецессионном диамагнетизме соединения, который может оказаться либо выше, либо ниже суммы атомных диамагнитных восприимчивостей. С этой точки зрения следует, например, ожидать, что в случае двойной связи $C=C$ прецессионный диамагнетизм должен оказаться больше суммы атомных диамагнетизмов. В самом деле, рефракция двух атомов углерода, связанных двойной связью, равна

$$R_{C=C} = \frac{1}{2} R_C + \frac{1}{2} R_C + F = R_C + F$$

(значок F представляет собою экзальтацию, вызванную двойной связью). Если $R_c = 2,418$, то $F = 1,733$, таким образом,

$$\frac{R_{c=c}}{R_c} = \frac{2,418 + 1,733}{2,418} = \frac{4,151}{2,451} = 1,7.$$

Учитывая, что $\chi_{\text{диа. прец}}$ пропорциональна $\sqrt{R}$, можно заключить, что $\chi_{\text{диа. прец}}$ двух атомов углерода, связанных двойной связью, должна примерно на 30% превышать восприимчивость углерода. На самом же деле диамагнитная восприимчивость атомов $C \equiv C$ на $5,5 \cdot 10^{-6}$ меньше вычисленной (см. табл. 19). Таким образом, следует полагать, что поправочный член для двойной связи равен

$$\lambda = (+5,5 + 2,2) 10^{-6} = +7,7 \cdot 10^{-6}.$$

Очевидно, этот парамагнитный поправочный член λ представляет собою не что иное, как $\chi_{\text{пара. пол.}}$ Паскаля и его школа почему-то полностью игнорируют поляризационный парамагнетизм, в действительности же этот эффект играет, повидимому, существенную роль в магнетизме органических соединений.

Таблица 21

Поправочные члены по старой схеме Паскаля

Виды соединений	$\lambda \cdot 10^6$
Этиленовые соединения .	+ 5,47
Диэтиловые соединения .	+ 10,56
Ацетиленовые соединения	+ 0,77
Аллиловые производные .	+ 4,51
Полиметиленовые производные	+ 2,98
Циклогексанный ряд . .	+ 7,20
Дициклогексил	+ 7,78
Циклогексен	+ 7,78
Двойная связь $N \equiv N$. .	+ 1,82
Двойная связь $C \equiv N$. .	+ 8,16
Тройная связь в нитрилах	+ 0,77
Азины	+ 10,18
Галоидные соединения . .	от + 3,07 до + 6,43

Справедливость этого изображения подтверждается тем, что в большинстве случаев поправочные члены λ положительны, т. е. парамагнитны (табл. 21).

Поправочный член Паскаля λ имеет диамагнитный характер лишь в ароматических соединениях (стр. 180) и при присоединении кислорода к атомам углерода (см. табл. 18). Эти диамагнитные поправки мы рассмотрим позднее.

Необходимо отметить, что в целом ряде случаев парамагнитная поправка наблюдается при кратных связях $C-C$, $C \equiv C$, $C \equiv N$, $N \equiv N$, $C \equiv N$, $N \equiv O$ и т. д. Большую парамагнитную поправку дает двойная связь $C \equiv C$ (этиленовые и диэтиленовые соединения). Это вполне понятно, поскольку поляризационный парамагнетизм данной группы атомов тем больше, чем сильнее отличается ее строение от шаровой симметрии. Двойная связь отличается, как известно, от одиночной

связи тем, что вторая пара связывающих, так называемых π -электронов, движется по плоской орбите, между тем как орбиты обоих σ -электронов одиночной связи обладают осевой, т. е. более высокой, симметрией. Интересно отметить, например, что совокупность электронов, осуществляющих тройную связь $C \equiv C$, обладает более высокой симметрией, чем орбиты двойной связи, поскольку третья пара электронов движется в плоскости, перпендикулярной ко второй паре. И действительно, тройной связи (по старой схеме Паскаля) отвечает значительно меньшая парамагнитная поправка, чем двойной.

Наглядный пример влияния симметрии на магнитные свойства представляют молекулы CCl_4 , CBr_4 , CJ_4 .

Опытное значение восприимчивости молекулы CCl_4

$$\chi_{CCl_4} = -67,0 \cdot 10^{-6},$$

между тем расчет по Паскалю дает

$$\chi_m = -86,4 \cdot 10^{-6} \quad (\text{по старой схеме}),$$

$$\chi_m = -81,4 \cdot 10^{-6} \quad (\text{по новой схеме}),$$

а из поляризуемости вычисляется $\chi_m = -86,4 \cdot 10^{-6}$, т. е. в этом соединении, очевидно, существует большой поляризационный парамагнетизм, хотя, судя по структурной формуле, молекула CCl_4 должна быть достаточно симметричной. Оказывается, в химии уже давно дискутировался вопрос об асимметрии молекулы CCl_4 . Исследование инфракрасных колебательных спектров показало, что в молекулах CCl_4 , CBr_4 , CJ_4 при нагревании возникают колебания, резко искажающие весьма симметричную первоначально молекулу. При этом выяснилось, что в галоидосодержащих молекулах эти колебания возбуждаются уже при весьма низких температурах, причем в CJ_4 — при несколько более низких температурах, чем в CBr_4 , а в CBr_4 — при несколько более низких температурах, чем в CCl_4 . Таким образом, при обычных температурах молекулы CCl_4 являются весьма асимметричными, что и служит, повидимому, причиной значительного поляризационного парамагнетизма.

Следовательно, суммарная диамагнитная восприимчивость подобных молекул должна возрастать с понижением температуры. К сожалению, в литературе не имеется сведений об опытных исследованиях этого вопроса.

С другой стороны, рассмотренный нами случай свидетельствует о том, что поляризационный парамагнетизм может служить чрезвычайно чувствительным критерием истинной симметрии молекул.

Определение атомных констант из восприимчивости молекул должно поэтому проводиться на возможно более симметричных молекулах и при достаточно низких температурах. К сожалению, поскольку Паскаль и его ученики не учитывают возможности появления поля-

ризационного парамагнетизма, найденные ими численные значения как атомных констант, так и конститутивных поправок и в старой системе, и в новой системе, не могут считаться достаточно обоснованными.

Среди конститутивных поправок, вводимых школой Паскаля, особое место, как уже указывалось, занимают диамагнитные поправки ароматических соединений. Так, для одного бензольного кольца по новой схеме принимается $\lambda = -15,1 \cdot 10^{-6}$ [по старой схеме принималось $\lambda = 6 \cdot (-0,24) \cdot 10^{-6} = -1,44 \cdot 10^{-6}$]. Рассмотрим, каким образом найдены эти поправки.

По новой схеме:

$$\begin{aligned}\chi_{C_6H_6} &= 6\chi_C + 6\chi_H + 3\lambda_{C=C} = \\ &= [-6 \cdot (7,4 + 2) + \\ &\quad + 3 \cdot 5,5] \cdot 10^{-6} = \\ &= (-56,4 + 16,5) \cdot 10^{-6} = \\ &= -39,9 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

По старой схеме:

$$\begin{aligned}\chi_{C_6H_6} &= 6\chi_C + 6\chi_H = \\ &= -6 \cdot (6 + 2,9) \cdot 10^{-6} = \\ &= -53,4 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

Измеренное значение (новое):

$$\begin{aligned}\chi_{C_6H_6} &= -55 \cdot 10^{-6}, \text{ откуда} \\ \lambda &= \chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{выч}} = \\ &= -15,1 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

Измеренное значение (старое):

$$\begin{aligned}\chi_{C_6H_6} &= -54,8 \cdot 10^{-6}, \text{ откуда} \\ \lambda &= \chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{выч}} = \\ &= -1,4 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

Оставив в стороне незначительные колебания измеренных значений $\chi_{C_6H_6}$, мы обращаем особое внимание на то обстоятельство, что в старой схеме Паскаль не предполагал наличия двойных связей в бензольном кольце, а в новой схеме он их учел.

Паскаль и его сотрудники применяют новый метод к большому числу ароматических соединений и пытаются выяснить, не является ли поправка λ в многоядерных соединениях целым кратным поправки бензольного кольца. Приводим (табл. 22) выдержку из этих расчетов [131].

Приведенные в табл. 22 данные для λ и $\lambda/\chi_{C_6H_6}$ показывают, что расчеты, выполненные с учетом двойных связей, приводят к приблизительно пропорциональной зависимости конститутивной диамагнитной поправки λ от числа бензольных колец в молекуле.

Данный результат можно, очевидно, интерпретировать так: в бензольных кольцах существуют двойные связи с присущим им парамагнетизмом π -электронов, однако эти электроны делокализованы и циркулируют по кольцу подобно „свободным“ электронам. Эта циркуляция π -электронов вызывает значительный диамагнетизм.

Таблица 22

Поправки λ ароматических соединений

	Число бензо- колец	$-\chi_{\text{изм}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{выч}} \cdot 10^6$ (с двойн. связью)	$-\lambda \cdot 10^6$	$\frac{\lambda}{\lambda_{\text{C}_6\text{H}_6}}$
Бензол	1	55	39,9	15,1	1
Нафталин	2	93,6	62,5	31,1	2,06
Антрацен	3	134,2	85,1	49,1	3,23
Нафтацен	4	166	107,7	58,3	3,87
Фенантрен	3	127,6	85,7	42,5	2,82
Бензантрацен . .	5	195,4	130,3	65,1	4,31
Коронен	6	260	130,1	130	8,6

Однако расчет, выполненный без учета двойных связей (но с новыми значениями атомных восприимчивостей), приводит к не менее интересному результату. В самом деле (табл. 23), значения $\lambda' = \chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{выч}}$ показывают, что в конденсированных ароматических соединениях наблюдаемый диамагнетизм молекулы несколько превышает диамагнетизм, вычисленный по правилу аддитивности, а диамагнетизм бензола даже чуть меньше суммы диамагнетизма входящих в него частиц. Весьма замечательно, что если сравнить рефракции этих же соединений, вычисленные без учета двойных связей, то оказывается, что разности $\Delta R = R_{\text{изм}} - R_{\text{выч}}$ изменяются в гомологическом ряду параллельно изменению λ' .

Таблица 23

Восприимчивость и рефракция ароматических соединений

	$-\chi_{\text{изм}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{выч}} \cdot 10^6$	$\lambda' \cdot 10^6$	ΔR
Бензол	55	56,4	+ 1,4	0
Нафталин	93,6	90,0	- 3,6	+ 2,55
Антрацен	134,2	123,6	- 10,6	+ 8,17
Фенантрен	127,6	123,6	- 4,0	+ 5,53

Таким образом, оба метода расчета оказываются одинаково правдоподобными, и требуется более глубокий анализ вопроса, чтобы выяснить, который из методов следует считать соответствующим действительности.

В заключение остановимся еще на одном вопросе. До сих пор мы рассматривали магнитные свойства органических молекул, совершенно не учитывая их воздействия друг на друга. Поскольку, однако,

почти все исследования органических соединений (как мы уже указывали в начале настоящей главы) осуществлялись на жидкостях и твердых телах, необходимо выяснить, какое влияние это могло оказать на изложенные нами результаты.

Р. И. Янус и Я. С. Шур экспериментальным путем показали^[84], что диамагнитная восприимчивость CS_2 и C_6H_6 в пределах ошибок опыта не изменяется при переходе из жидкого в газообразное состояние.

Следует заметить, что любые две молекулы, находясь поблизости друг от друга, электрически взаимно поляризуются. А это означает, что электрическое взаимодействие молекул должно, в первую очередь, искажать их симметрию. Во-вторых, возможно некоторое уменьшение радиуса электронных орбит из-за их взаимного отталкивания. Первый эффект должен увеличивать $\chi_{\text{пара. пол.}}$, а второй должен уменьшать $\chi_{\text{диа. прец.}}$. Оба эти эффекта, действуя вместе в одну сторону, должны, очевидно, несколько снижать суммарную диамагнитную восприимчивость молекулы.

Однако можно полагать, что в жидкостях, где распределение окружающих молекул вокруг данной молекулы более изотропно, влияние их на $\chi_{\text{пара. пол.}}$ вероятно, меньше, чем в кристаллических (т. е. анизотропных) твердых телах. Что же касается изменения $\chi_{\text{диа. прец.}}$, то оно зависит лишь от среднего расстояния между электронными оболочками соседних молекул, которое незначительно меняется при плавлении. Видимо, этим объясняется правило, установленное Кабрерой и Фаленбрахом^[132, 133], что у большинства молекулярных соединений диамагнетизм в твердом состоянии меньше, чем в жидком состоянии, на 3—13%. Можно, очевидно, ожидать, что воздействие друг на друга больших органических молекул должно быть сравнительно небольшим и притом тем меньше, чем меньше электрический дипольный момент молекулы. Поэтому взаимодействие конденсированных ароматических соединений, лишенных электрического момента, должно быть совершенно незначительным. Опыт действительно показывает, что, например, у нафталина при плавлении восприимчивость меняется лишь с $-89,5 \cdot 10^{-6}$ до $-89,8 \cdot 10^{-6}$.

Следует, очевидно, ожидать, что диамагнетизм молекул в жидком состоянии несколько меньше, чем в газообразном, но различие между газообразным и жидким состоянием обусловлено исключительно изменением размера электронных оболочек и не может превышать, как правило, нескольких процентов.

Аналогично объясняются отклонения от линейного хода диамагнитной восприимчивости в молекулярных смесях. Это объяснение относится, разумеется, лишь к тем смесям, в которых не происходит ни побочных химических реакций, ни явлений ассоциации и диссоциации.

В литературе собран весьма обширный опытный материал по этому вопросу. Для таких смесей, как, например, бензол—толуол, бензол—нитробензол, бензол—*m*-крезол, толуол—*m*-крезол, анилин—нитробензол, нитробензол—*m*-крезол, где возможность побочных явлений исключена, отклонения от линейности едва достигают 0,1% [184].

Значительно более глубокие изменения диамагнитной восприимчивости органических молекул происходят при полимеризации.

§ 9. Анизотропия органических молекул

В предшествующем рассмотрении мы не учитывали возможности анизотропии свойств молекул, хотя такая анизотропия является во многих случаях весьма вероятной из самой структурной формулы. Действительно, как показывает опыт, большинство молекул обладает анизотропией электрической поляризуемости и магнитной восприимчивости. Эта анизотропия может быть изучена, как мы видели, либо в растворах, либо на кристаллах. Особенно значителен эффект на кристаллах. Следует при этом иметь в виду, что измерения анизотропии магнитной восприимчивости в кристаллах сами по себе не могут дать достаточно однозначных сведений об анизотропии свойств изолированной молекулы. Для получения достоверных сведений о молекуле необходимо сначала определить с помощью рентгеновых лучей точное расположение молекул в кристалле, а затем уже вычислять константы молекулы на основании измерений магнитных констант кристалла [186]. Наибольшая анизотропия была обнаружена у молекул ароматических соединений. В табл. 24 приведена диамагнитная молярная восприимчивость для некоторых молекул.

Из таблицы видно, что восприимчивости χ_1 и χ_2 весьма близки между собою, но сильно отличаются от χ_3 . Поэтому за меру анизотропии обычно условно принимают величину $\Delta\chi = \chi_3 - \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2)$.

Поскольку средняя восприимчивость

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \text{ и нередко } \chi_1 \cong \chi_2,$$

то

$$3\chi = \chi_3 + 2\chi_1.$$

Если бы ароматические вещества подчинялись аддитивной схеме Паскаля, то $\chi = \chi_{\text{изм}}$ равнялась бы $\chi_{\text{выч}}$. В действительности, как мы видели,

$$\chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{выч}} = \lambda.$$

С другой стороны,

$$\chi_3 = \Delta\chi + \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2) \cong \Delta\chi + \chi_1,$$

Таблица 24

Анизотропия магнитной восприимчивости молекул ароматических соединений

Соединение	Измеренное среднее $-\chi \cdot 10^6$	Главная магнитная восприимчивость				$-\chi \cdot 10^6$ среднее вычисленное по новому методу Паскаля
		$-\chi_1 \cdot 10^6$	$-\chi_2 \cdot 10^6$	$-\chi_3 \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$	
Бензол	55	37	37	91	54	39,9
Нафталин	93,6	56,1	53,9	169	114	62,5
Антрацен	134,2	75,8	62,6	251,8	183	85,1
Фенантрен	127,6	46	53	273	223	85,1
Пирен	129,3	74	74	240	166	—
Хризен	160,7	88	83,3	310,8	225	—
<i>m</i> -дифенилбензол	152,07	96,8	88,1	271,3	179	—
<i>m</i> -дифенилбифенил	201,3	122	110	372	256	—
Гексаметилбензол	122,5	101,1	102,7	163,8	61,9	—
Фталоцианин . . .	422,3	165	120	982	839	—

откуда

$$3\chi = \Delta\chi + 3\chi_1 \quad \text{или} \quad \Delta\chi = 3(\chi - \chi_1).$$

Опыт показывает, что в некоторых случаях приблизительно $\chi_1 \cong \chi_2 \cong \chi_{\text{выч}}$. При этом условии

$$\Delta\chi \cong 3\lambda.$$

Пакó, Люмброзо и Гоарó [131] произвели проверку этого соотношения (табл. 25).

Таблица 25

Проверка соотношения $\Delta\chi \cong 3\lambda$

Соединение	$-\lambda \cdot 10^6$	$-3\lambda \cdot 10^6$	$-\Delta\chi \cdot 10^6$
Бензол . . .	15,1	45,3	54
Нафталин . .	31,1	93,3	114
Антрацен . .	49,1	147,3	182,6
Фенантрен	42,5	127,5	223
Бензантрацен	65,1	195,3	248
Дифенил . .	26,2	78,6	118,6

Очевидно, что допущения, на которых построены эти расчеты, недостаточно обоснованы, поэтому указанное соотношение плохо согласуется с опытом и не может считаться обязательным.

Ряд авторов [136–139] попытались рассчитать анизотропию (т. е. фактически $\Delta\chi$) ароматических соединений, полагая, что в тот момент,

когда данное вещество помещается в поле, в каждом бензольном кольце индуцируются незатухающие токи „сверхпроводимости“, являющиеся причиной аномально большого диамагнетизма. Результаты этих

расчетов и данные опытов сведены в табл. 26. Как можно видеть, согласие теории с опытом свидетельствует о том, что

Таблица 26

**Вычисление анизотропии
ароматических соединений [136]**

Соединение	$-\Delta\chi_{\text{изм}} \cdot 10^6$	$-\Delta\chi_{\text{выч}} \cdot 10^6$
Бензол . . .	1	1
Нафталин . .	2,11	2,19—2,40
Антрацен . .	3,38	3,45—3,88
Фенантрен . .	3,07	3,06—3,88
Дифенил . .	2,20	2,00—3,42
Пирен	4,31	4,46—6,92

основная точка зрения относительно природы анизотропии восприимчивости справедлива.

Из согласия между теорией и опытом следует, что делокализованные π -электроны бензольных колец напоминают собою газ свободных электронов, заключенный внутри бензольного кольца. В таком случае $\Delta\chi$ может зависеть от температуры.

Пакó, Люмброзо и Гоарó [181] утверждают, что, исследуя кристаллы ароматических веществ при 77°K, они обнаружили

некоторое увеличение анизотропии по сравнению с комнатной температурой (табл. 27) и делают из этого серьезные выводы.

Детали исследования не сообщены, поэтому оценка точности результатов невозможна.

Во всяком случае следует иметь в виду, что в сложных молекулах изменение диамагнитной восприимчивости или ее анизотропии с температурой может быть вызвано различными причинами. Так, например, увеличение молекулярного диамагнетизма (или его анизотропии) при понижении температуры может быть связано с уменьшением колебаний атомов в молекуле и обусловлено

Таблица 27

Увеличение анизотропии с понижением температуры [181]

Соединение	$\Delta\chi$	Рост анизотропии $\Delta\chi$ в процентах
Нафталин . .	$\chi_1 - \chi_2$	3,2
Дибензил . .	$\chi_1 - \chi_2$	3
Стильбен . .	$\chi_1 - \chi_2$	4
	$\chi_3 - \chi_2$	8

уменьшением поляризационного парамагнетизма. Поэтому небольшое увеличение диамагнетизма (или его анизотропии) ароматических соединений с понижением температуры нельзя считать прямым подтверждением представления об электронном „газе“ π -электронов в бензольных кольцах. Прямой экспериментальной проверкой этой гипотезы могло бы, вероятно, служить явление диамагнитного резонанса. Конденсированные ароматические соединения с большим числом сопряженных колец должны, повидимому, обнаруживать диамагнитный резонанс в магнитных сверхсильных полях порядка нескольких сот тысяч эрстед и выше.

§ 10. Молекулы органических соединений с ненасыщенной валентностью

Большая часть соединений органической химии, рассмотренных нами выше, укладывается в стройную систему, основанную на четырехвалентности углерода, трехвалентности азота и двухвалентности кислорода и серы. Эти соединения не имеют ненасыщенных валентностей. Любая органическая молекула фактически состоит из обособленных атомных групп, как, например, этил CH_3 , метил CH_3 , фенил C_6H_5 , карбоксил COOH и т. д., связанных между собою либо непосредственно, либо посредством отдельных атомов. Эти группы, сцепленные друг с другом в молекуле, носят название *радикалов*.

То обстоятельство, что радикалы сцепляются друг с другом в молекуле прочными валентными связями, показывает, что каждый радикал в свободном состоянии должен обладать *ненасыщенной валентностью*. Было обнаружено, что многие радикалы встречаются в свободном состоянии. Такие радикалы именуются *свободными радикалами*. Отличительная черта свободного радикала — наличие по крайней мере одной ненасыщенной валентности. Постепенно было выяснено, что наряду со свободными радикалами в природе существуют и другие разнообразные органические соединения с ненасыщенной валентностью, сходные в этом отношении со свободными радикалами. С понижением температуры они постепенно ассоциируются, образуя нормальные насыщенные соединения.

В настоящее время любые молекулы с ненасыщенной валентностью называются свободными радикалами. Число их весьма велико, и мы не можем все их здесь рассматривать. Выясним некоторые основные особенности в магнитных свойствах свободных радикалов.

Ненасыщенность валентности свободного радикала есть, в конечном итоге, ненасыщенность валентности одного или нескольких атомов, входящих в состав радикала. Такими атомами являются обычно C, N, O, S. Например, в свободном радикале $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$, как и в $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$ (трибифенилметиле), ненасыщенным является атом углерода $\dot{\text{C}}$. Далее, в $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{N}}$ (дифенилазоте) ненасыщенным является атом азота $\dot{\text{N}}$. В свободном радикале 9-метокси-10-фенантрокси ненасыщенным является атом кислорода $\dot{\text{O}}$ [140].

Поскольку каждое ненасыщенное сродство обусловлено, как известно, одним электроном, то все перечисленные свободные радикалы должны обладать одним неспаренным электроном. Если наглядно изобразить, согласно Я. К. Сыркину и М. Е. Дяткиной [140], распределение электронов в атомах $\dot{\text{C}}$, $\dot{\text{N}}$ и $\dot{\text{O}}$, то можно легко видеть (рис. 52), каковы квантовые характеристики неспаренных электронов. Эти электроны помечены точкой. Итак, у $\dot{\text{C}}$ один неспаренный электрон — электрон $2s$, а у $\dot{\text{N}}$ и у $\dot{\text{O}}$ имеется по одному неспаренному электрону $2p$.

Опытное исследование многочисленных свободных радикалов в твердом и в жидком состоянии показывает, что восприимчивость этих веществ следует закону Кюри — Вейсса

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta'}$$

с весьма небольшим Θ' . В некоторых из них $\Theta' \cong 0$. Из температурного хода χ_m вычисляется момент молекулы $p_{эфф}$. Оказывается, что для

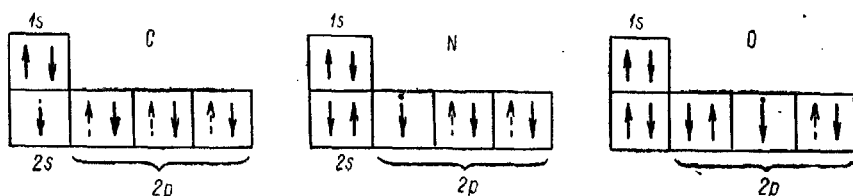


Рис. 52. Схема распределения электронов в атомах $\dot{C}$, $\dot{N}$ и $\dot{O}$.

самых разнообразных свободных радикалов $p_{эфф} \cong 1,73 = \sqrt{4s(s+1)}$ при $s = \frac{1}{2}$, что соответствует чисто спиновому моменту. Если бы в ненасыщенных $\dot{N}$ и $\dot{O}$ участвовали не только спиновые, но и орби-

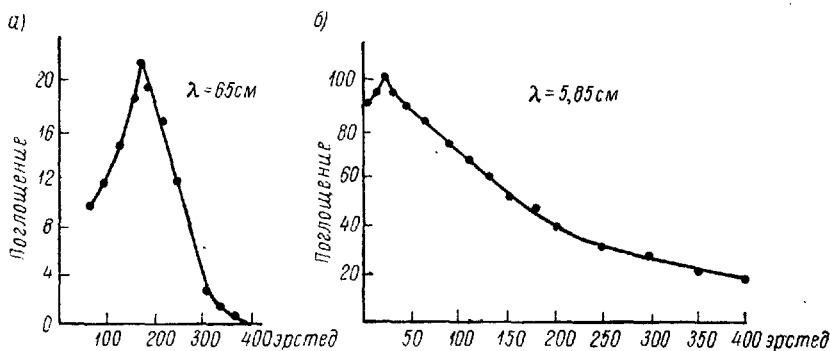


Рис. 53. Парамагнитный резонанс в пентафенилциклопентадиениле.

тальные моменты, то $p_{эфф}$ были бы численно различны для различных радикалов. Для выяснения природы момента свободного радикала Б. М. Козырев и С. Г. Салихов впервые исследовали [141] парамагнитное резонансное поглощение при частотах $\nu_1 = 4,5 \cdot 10^3$ гц и $\nu_2 = 5,13 \cdot 10^7$ гц в перпендикулярном поле от 0 до 400 э. У соединения $C_{25}H_{25}$ (пентафенилциклопентадиенил) обнаружен максимум поглощения (рис. 53 а и б) при резонансной частоте $\nu = \nu_0 = \frac{gsH}{h} M_B$. Это позволяет определить g . Для $C_{25}H_{25}$ $g = 1,95$, т. е. прибли-

тельно равно 2, это еще раз подтверждает, что магнитный момент свободного радикала — пентафенилциклопентадиенила — обусловлен лишь спином одного неспаренного электрона.

Аналогичные исследования поликристаллических образцов различных соединений ненасыщенной валентности дали для g следующие результаты [142]:

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} - \text{NC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \quad g = 2,0036 \pm 0,0002$$

$$(p - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{NO} \quad g = 2,0063 \pm 0,0005$$

$$\text{ON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O} \quad g = 2,0057 \pm 0,0002$$

Характерно, что в первом соединении резонансный пик является крайне острым: его полуширина равна всего 7,35 э, у второго она составляет 15,7 э, а у третьего 9,2 э. Третье соединение исследовалось также в виде монокристалла; была обнаружена анизотропия g .

Его значение колебалось от 2,0035 до 2,0073. Авторы обращают внимание на то, что все эти соединения следуют закону Кюри — Вейсса с отрицательным Θ' порядка 10—20° К.

Интересно отметить, что именно для $\text{C}_{35}\text{H}_{25}$ некоторые теоретические расчеты указывали на возможность участия в парамагнетизме орбитального момента [143]. Это, однако, опровергается опытом. Таким образом, на примере свободных радикалов полностью подтверждается теория Ван-Флека для многоатомных молекул (см. разд. I, гл. I, § 3), согласно которой в таких молекулах магнитный момент может быть только спиновым.

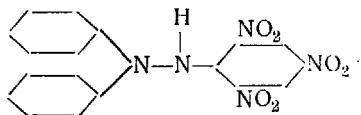
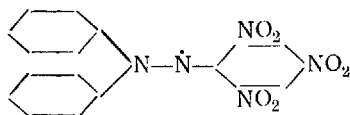
Исследование магнитных свойств широко используется в химии для определения числа свободных радикалов N' на моль вещества, т. е. степени диссоциации данного вещества. Восприимчивость (на моль) соединения выражают следующим образом:

$$\chi = \chi_{\text{диа}} + \frac{N' p_{\text{эф}}^2 M_B^2}{3k(T - \Theta')},$$

где $\chi_{\text{диа}}$ — диамагнитная часть восприимчивости вещества.

Полагая $p_{\text{эф}} = 1,73$, определяют из температурного хода Θ' . Если известна $\chi_{\text{диа}}$, то можно определить весьма точно N' . Для определения $\chi_{\text{диа}}$ пользуются либо методом Паскаля, либо непосредственно измеряют магнитную восприимчивость диамагнитного вещества, очень близкого к данному веществу по составу и не диссоциирующего на свободные радикалы. В качестве примера Селвуд [91] приводит исследование свободных радикалов, получающихся при диссоциации α , α -дифенил- β -пикрилгидразила. Селвуд предлагает определять диамагнитную поправку по данным измерения молекулы замещенного гидразина типа,

отличающегося по своему составу от гидразила лишь одним атомом водорода:



Мы считаем это рассуждение неправильным по следующим соображениям. Во-первых, неясно, насколько близка $\chi_{\text{днн}}$ гидразила к $\chi_{\text{днн}}$ гидразина. Ведь $\chi_{\text{днн}} = \chi_{\text{днн, прец}} + \chi_{\text{пара, пол}}$. Трудно сказать, не происходит ли существенного изменения в $\chi_{\text{пара, пол}}$ при присоединении атома водорода к гидразилу, поскольку гидразил и гидразин могут отличаться друг от друга в отношении симметрии распределения заряда. Во-вторых, неясно, можно ли при выполнении закона Кюри — Вейсса ($\chi_{\text{пара, ор}} = \frac{C}{T - \Theta'}$) считать $p_{\text{эфф}} = 1,73$, так как мы не знаем, в каком соотношении находится ширина мультиплетов молекулы к величине kT . В-третьих, наконец, неизвестно, не искажается ли температурный ход восприимчивости зависимостью N' от температуры. Все три соображения вместе делают вычисление N' указанным путем несколько сомнительным.

В самом деле, если $N' = N_0 e^{-E/kT}$, где E — энергия диссоциации, то

$$\chi_{\text{пара, ор}} = \frac{N_0 e^{-E/kT} p_{\text{эфф}}^2 M_B^2}{3kT},$$

но при $E \ll kT$, очевидно, $e^{-E/kT} \cong 1 - \frac{E}{kT} \cong \frac{1}{1 + \frac{E}{kT}}$, откуда

$$\chi_{\text{пара, ор}} = \frac{N_0 p_{\text{эфф}}^2 M_B^2}{3k \left(T + \frac{E}{k} \right)} = \frac{N_0 p_{\text{эфф}}^2 M_B^2}{3k(T - \Theta')},$$

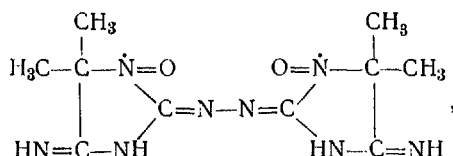
где $\Theta' = -\frac{E}{k}$. Таким образом, если число парамагнитных частиц (свободных радикалов) растет с температурой по закону Больцмана, то, если даже восприимчивость вещества следует закону Кюри, в результате получается зависимость χ от температуры вида $\frac{C}{T - \Theta'}$.

Следует ожидать, что различные свободные радикалы должны отличаться как по величине $p_{\text{эфф}}$, так и по величине Θ' , независимо от того, каков физический смысл Θ' в данном соединении. Действительно, было показано, например, что Θ' меняется с -2 до -125° в ряду от „калий-кетона Михлера“ до флюоренона калия [142]. Подробное исследование зависимости $p_{\text{эфф}}$ и Θ' от состава и строения свободных радикалов, вероятно, выяснило бы ряд важных закономерностей.

Определение температурного хода N' может быть, очевидно, определено с гораздо большей достоверностью путем использования явления парамагнитного резонанса, наблюдаемого на свободных радикалах Б. М. Козыревым и С. Г. Салиховым и др. [141, 142]. В этих экспериментах избирательное поглощение должно быть прямо пропорционально числу поглощающих атомов.

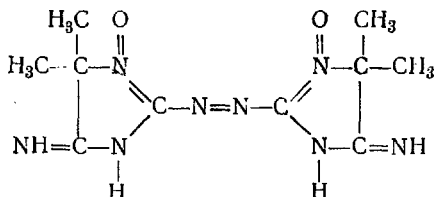
Наряду со свободными радикалами, обладающими одной ненасыщенной валентностью, т. е. одним неспаренным электроном, современная химия открыла также особого вида молекулы, именуемые „бирадикалами“, имеющими две ненасыщенные валентности, т. е. два неспаренных электрона.

Примером бирадикала является высокотемпературная форма порфиридина, содержащая два четырехвалентных атома азота $|\dot{N}|$ [147, 148, 91]:



Температурный ход восприимчивости порфиридина при температурах выше 200° К показывает, что каждый атом $\dot{N}$ обладает $p_{\text{эфф}} = 1,73$, т. е. спиновым электронным моментом, причем в обоих атомах $\dot{N}$ они ориентируются во внешнем поле независимо друг от друга (рис. 54).

С понижением температуры молекула порфиридина переходит в низкотемпературную форму, лишенную момента, вследствие чего парамагнитная восприимчивость падает по мере понижения температуры:



Низкотемпературная форма порфиридина не содержит ненасыщенных атомов и, следовательно, не является бирадикалом.

В литературе [92] описан случай, когда бирадикал (так называемый „углеводород Чичибабина“ или 1,4-фенилендифенилметил), обладающий двумя неспаренными электронами, тем не менее лишен

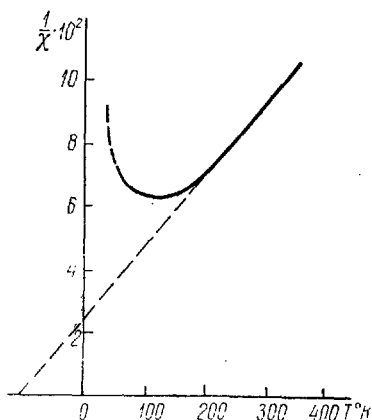
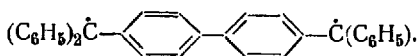


Рис. 54. Зависимость магнитной восприимчивости порфиридина от температуры.

результатирующего магнитного момента, а наличие двух неспаренных электронов было обнаружено по воздействию этого соединения на ортопараводородное превращение [149]



Вместе с тем 1,4-фенилендифенилметил — соединение диамагнитное. Это навело на мысль, что спины обоих атомов $\dot{\text{C}}$ в бирадикале ориентированы антипараллельно. Любопытно, что взаимодействие между двумя атомами $\dot{\text{C}}$ осуществляется в данном случае через два бензольных кольца. Наилучшей проверкой этих соображений было бы исследование парамагнитного резонанса. Мы не обнаружили в литературе данных о такого рода исследованиях этого соединения.

В принципе можно, очевидно, ожидать три вида бирадикалов:

- 1) бирадикалы с двумя независимо ориентируемыми спинами,
- 2) бирадикалы с двумя параллельно ориентированными спинами
- и 3) бирадикалы с двумя антипараллельно ориентированными спинами.

Эти виды бирадикалов в известной мере соответствуют трем видам взаимной ориентации спинов в твердом теле: парамагнетизму, ферромагнетизму и антиферромагнетизму. К сожалению, виды бирадикалов изучены еще крайне слабо, и нет пока достаточных оснований утверждать, что все упомянутые виды действительно встречаются. Глубокое исследование в этой области могло бы пролить свет на природу взаимодействия электронных моментов в молекулах и твердых телах, т. е. на истоки ферромагнетизма и антиферромагнетизма.

ГЛАВА IV

СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИОННОЙ И С НЕПОЛЯРНОЙ СВЯЗЬЮ

§ 1. Ионные соединения в жидких растворах

Жидкие растворы ионных солей переходных элементов отличаются той особенностью, что в них, как правило, имеется весьма слабое взаимодействие между ионами — носителями магнитного момента. Благодаря этому обстоятельству в такого рода растворах магнитная восприимчивость равна:

$$\chi_{\text{пара. ор}} = \frac{NM_B^2 p_{\text{эфф}}^2}{3k(T \pm \Theta')},$$

где Θ' сравнительно невелико и в ряде случаев приближается к нулю. Если представить восприимчивость раствора в виде суммы (см. разд. I, гл. I):

$$\chi = \chi_{\text{пара. ор}} + \chi_{\text{диа. прец}} + \chi_{\text{пара. пол}},$$

то во всяком случае следует отметить, что $\chi_{\text{диа. прец}}$ у большинства рассматриваемых растворов весьма мала по сравнению с $\chi_{\text{пара. ор}}$ и ею зачастую можно пренебречь. Что касается $\chi_{\text{пара. пол}}$, то, повидимому, и она здесь обычно незначительна.

Магнитная восприимчивость $\chi = \chi_{\text{пара. ор}}$ жидких растворов солей переходных элементов позволяет судить о магнитных моментах $p_{\text{эфф}}$ этих ионов. Однако нельзя забывать, что зависимость между χ и $p_{\text{эфф}}$ различна в различных семействах этих элементов.

Теория показывает, что простейший вид зависимости между χ и $p_{\text{эфф}}$ должен наблюдаться в том случае, если состояния иона с различными значениями J отличаются друг от друга по энергии на величину ΔE , значительно превосходящую kT , т. е. если $\Delta E \gg kT$ при обычных температурах.

Эта зависимость чаще всего наблюдается у ионов лантанидов (редких земель) и актинидов. Поскольку у лантанидов магнитный момент обусловлен глубоко сидящими в ионах электронами $4f$, то они также наименее подвержены искажающим действиям окружающих

молекул и ионов. Последнее обстоятельство также способствует упрощению зависимости между χ и $p_{\text{эфф}}$.

Противоположная картина наблюдается у ионов семейства железа, у которых, во-первых, состояния с разными J энергетически настолько близки друг к другу, что даже при низких температурах $\Delta E \leq kT$, и, во-вторых, магнитный момент обусловлен неглубоко лежащими $3d$ -электронами, более подверженными внешнему воздействию. Последнее обстоятельство играет существенную роль в семействах палладия ($4d$ -электроны), платины ($5d$ -электроны) и актинидов ($6d$ - и $5f$ -электроны).

Рассмотрим жидкие растворы солей, содержащих ионы лантанидов.

В табл. 28 значения $p_{\text{эфф}}$ для свободных трехвалентных ионов редких земель (лантанидов) сопоставлены с вычисленными [160] в предположении, что ΔE при комнатной температуре много больше kT .

Таблица 28

Магнитные моменты ионов лантанидов в жидких растворах солей

Число электронов	Ион	Спектральное состояние	$p_{\text{эфф. выч}}$	$p_{\text{эфф. эксп}}$ [166, 167]
54	Ce ⁺⁺⁺⁺ , La ⁺⁺⁺	$1S$	0,00	0
55	Pr ⁺⁺⁺⁺ , Ce ⁺⁺⁺	$2F_{\frac{5}{2}}$	2,56	2,10
56	Pr ⁺⁺⁺	$3H_4$	3,62	3,41
57	Nd ⁺⁺⁺	$4I_{\frac{9}{4}}$	3,68	3,45
58	Pm ⁺⁺⁺	$5I_4$	(2,68)	—
59	Sm ⁺⁺⁺	$6H_{\frac{5}{2}}$	(0,84)	1,63
60	Sm ⁺⁺ , Eu ⁺⁺⁺	$7F_0$	(0,00)	—
61	Gd ⁺⁺⁺	$8S$	7,94	7,86
62	Tb ⁺⁺⁺	$7F_6$	9,7	9,8
63	Dy ⁺⁺⁺	$6H_{\frac{15}{2}}$	10,6	10,9
64	Ho ⁺⁺⁺	$5I_8$	10,6	10,4
65	Er ⁺⁺⁺	$4I_{\frac{15}{2}}$	9,6	9,5
66	Tu ⁺⁺⁺	$3H_6$	7,6	—
67	Yb ⁺⁺⁺	$2F_{\frac{7}{2}}$	4,5	4,5
68	Yb ⁺⁺ , Cp ⁺⁺⁺ (Lu ⁺⁺⁺)	$1S$	0,00	1,2 (?)

Как видно из рис. 55 [4], ΔE у ионов Sm⁺⁺⁺ и Eu⁺⁺⁺ на самом деле сравнимы с kT . При этих условиях $p_{\text{эфф}}$ сильно зависит от

температуры. Ван-Флек и Франк [150] рассчитали температурный ход $P_{эфф}$ для этих ионов в широком интервале температур. Для комнатной температуры они получили значения, приведенные в табл. 29.

Особое место занимает среди редкоземельных ионов Gd^{+++} , спектроскопическое состояние которого 8S свидетельствует о том, что магнитный момент этого иона обусловлен исключительно спиновыми моментами.

Исследование разбавленных жидких растворов редкоземельных нитратов и сульфатов показало, что для них $\Theta' = 0$. На этих растворах удалось наиболее точно измерить магнитные моменты $P_{эфф}$ ионов и получить наилучшее согласие с теорией [186].

Обращаясь к ионам актинидов [174], необходимо отметить, что у них мультиплетное расщепление уровней должно быть несколько больше, чем у соответствующих ионов лантанидов, поэтому значения $P_{эфф}$

ионов Pu^{+++} и Am^{+++} должны быть меньше, чем у соответствующих им ионов Sm^{+++} и Eu^{+++} , так как возбужденные состояния играют меньшую роль у ионов плутония и америция, чем у ионов самария и европия [4]. Вычисленные значения приведены в табл. 30.

Опытные исследования не позволили пока однозначным

образом измерить $P_{эфф}$ для упомянутых выше ионов актинидов. Однако, как видно из рис. 56, восприимчивость солей актинидов при комнатной температуре не противоречит этим предположениям [168].

В целом необходимо отметить, что эти элементы еще очень недостаточно исследованы.

Рассмотрим теперь ионы семейства железа. Как мы уже указывали, энергетические различия между состояниями, соответствующими разным значениям J , у ионов семейства железа значительно меньше,

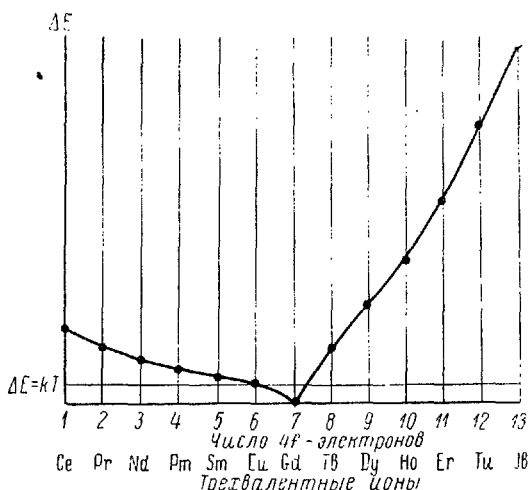


Рис. 55. Значения ΔE в зависимости от строения ионов редких земель.

Таблица 29

Магнитные моменты ионов
самария и европия

$P_{эфф. выч}$	$P_{эфф. измер}$ в растворах
Sm^{+++} 1,55—1,65	1,63
Eu^{+++} 3,40—3,51	—

Таблица 30

Магнитные моменты ионов актинидов в жидких растворах солей

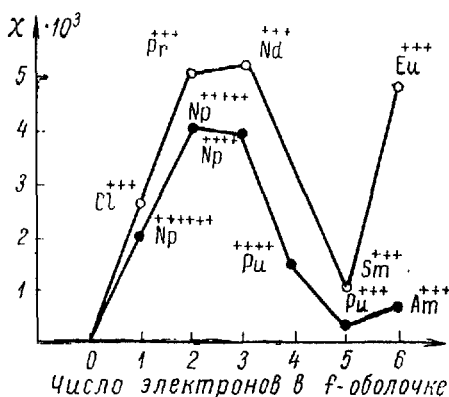
Число электронов	Ион актинида	Состояние	$P_{эфф.}$ выч. для свобод- ного иона	Аналогичный ион лантанида
87	Np+++++	$5f^7 \frac{5}{2}$	2,56	Ce+++
88	Np+++++	$3H_4$	3,62	Pr+++
89	Np++++	$4f_9 \frac{2}{2}$	3,62	Nd+++
90	Pu++++	$5f_4$	2,68	Pm+++
91	Pu+++	$6H \frac{5}{2}$	0,84—1,65	Sm+++
92	Am+++	$7f_0$	0—3,5	Eu+++

чем у ионов редких земель, и при обычных температурах сравнимы с kT . В силу этого обстоятельства ионы семейства железа могут находиться при этих температурах в различных состояниях.

В табл. 31 [1] приведены теоретические значения $P_{эфф.}$ в предположении, что $\Delta E \ll kT$, и теоретические значения $P_{эфф.}$, рассчитанные в предположении, что, во-первых, $\Delta E \ll kT$ и, во-вторых, что орбитальные моменты полностью „выключены“, т. е. в предположении, что магнитный момент иона вызван только спиновыми моментами электронов.

Сравнение опытных данных с теоретическими показывает, что в первой половине семейства, вплоть до ионов Mn^{++} и Fe^{+++} включительно, теоретические данные последнего столбца находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. Обе теории совершенно не согласуются с опытными фактами у Co^{++} и плохо согласуются у Fe^{++} , Ni^{++} и Cu^{++} .

Рис. 56. Сопоставление магнитной восприимчивости растворов солей актинидов и лантанидов при комнатной температуре.



Оставляя пока в стороне ион Co^{++} , необходимо подчеркнуть, что все экспериментальные данные противоречат цифрам третьего столбца, рассчитанным в предположении участия орбитальных

Таблица 31

Значения $P_{эфф}$ для ионов семейства железа в жидких растворах солей

Число электронов у иона	Ионы	$P_{эфф}$		
		теорет. свободных ионов	экспер. в жидких растворах	теорет. (при заморозении орбитальном моменте)
19	Sc ⁺⁺	2,57	—	1,73
	Ti ⁺⁺⁺	2,18	—	1,73
	V ⁺⁺⁺⁺	1,78	1,73—1,75	1,73
20	Ti ⁺⁺	3,36	—	2,83
	V ⁺⁺⁺	2,73	2,76—2,85	2,83
21	V ⁺⁺	3,60	3,81—2,86	3,87
	Cr ⁺⁺⁺	2,97	3,68—3,86	3,87
	Mn ⁺⁺⁺⁺	2,47	4,00	3,87
22	Cr ⁺⁺	4,25	4,80	4,90
	Mn ⁺⁺⁺	3,80	—	4,90
23	Mn ⁺⁺	5,92	5,2—5,96	5,92
	Fe ⁺⁺⁺	5,92	5,94	5,92
24	Fe ⁺⁺	6,54	5,33	4,90
25	Co ⁺⁺	6,56	4,6—5,1	3,87
26	Ni ⁺⁺	5,56	3,23	2,83
28	Cu ⁺⁺	3,53	1,8—2,2	1,73

моментов в парамагнетизме. Из табл. 31 видно, что моменты ионов семейства железа в растворах обусловлены прежде всего спиновыми моментами. Это обстоятельство показывает, что в растворах солей семейства железа действие растворителя на парамагнитные ионы достаточно велико. Выключение орбитальных моментов, видимо, обусловлено асимметричным электрическим полем, создаваемым вблизи каждого иона молекулами воды.

Наблюдаемые значения $P_{эфф}$ ионов кобальта, никеля и меди лежат между значениями, вычисленными в предположении полной свободы орбитального момента, и значениями, вычисленными в предположении полной „замороженности“ орбитальных моментов. Это обстоятельство показывает, что у ионов Co^{++} , Ni^{++} и Cu^{++} орбитальные моменты не полностью заморожены.

Что касается ионов семейств палладия и платины, то лишь немногие из них существуют в жидких растворах в виде простых ионов. В большинстве случаев мы имеем здесь дело со сложными комплексами,

т. е. с системами, где интересующий нас ион находится в тесном взаимодействии с окружающими его атомами и молекулами. Поэтому целесообразнее рассмотреть эти ионы в следующем параграфе, совместно с ионами переходных элементов в кристаллической решетке.

Характерной особенностью магнитных свойств жидких растворов рассматриваемых солей является нередко наблюдаемая зависимость $\rho_{эфф}$ от концентрации соли в растворе, которая, очевидно, обусловлена действием молекул растворителя, гидратацией иона и т. д. (рис. 57).

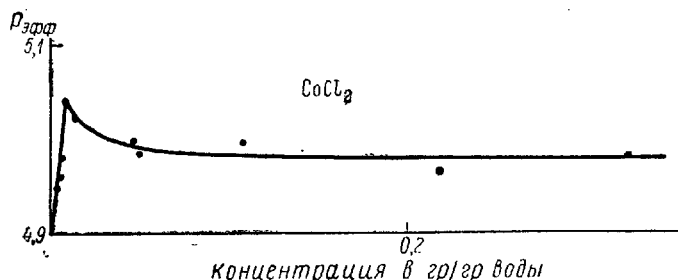


Рис. 57. Зависимость $\rho_{эфф}$ от концентрации соли CoCl_2 в водном растворе.

Интересно отметить, что наиболее сильная зависимость $\rho_{эфф}$ от концентрации соли в растворе наблюдается у тех ионов, как, например, Co^{++} , у которых заметен эффект орбитальных моментов. Это свидетельствует о том, что влияние концентрации соли на величину $\rho_{эфф}$ связано со спин-орбитальным взаимодействием, обусловленным характером симметрии электрического поля, создаваемого молекулами растворителя. Можно полагать, что детальное изучение этого вопроса при параллельном исследовании и восприимчивости и парамагнитного резонанса в растворах может оказаться весьма полезным для химии растворов.

Весьма интересным является также изучение неводных растворов, где для одних и тех же ионов получаются различные значения $\rho_{эфф}$ в зависимости от природы растворителя. Однако этот вопрос еще недостаточно изучен.

§ 2. Ионные кристаллы со слабым взаимодействием

Рассматривая ионные кристаллы солей переходных элементов, мы ограничиваемся здесь лишь такими условиями, при которых взаимодействие ионов с решеткой можно считать слабым. Иными словами, если энергия взаимодействия ионов равна W_m , то мы рассматриваем только те случаи, когда $W_m \ll kT$. Из этого определения следует, что мы здесь почти не рассматриваем веществ при столь низких тем-

пературах, при которых уже любое взаимодействие становится сильным по сравнению с энергией теплового движения.

Мы рассмотрим: а) значения $p_{эфф}$ эффективных магнитных моментов ионов и б) величину и физический смысл Θ' в законе Кюри—Вейсса у кристаллов солей.

Обратимся, прежде всего, к рассмотрению $p_{эфф}$, наблюдаемых в твердых солях лантанидов (табл. 32),

Т а б л и ц а 32

Значения $p_{эфф}$ для ионов лантанидов в твердых солях

Число электронов у иона	Ион	Спектральное состояние	$p_{эфф}$, выч. для свободного иона	$p_{эфф}$, эксп. в твердых солях
51	Ce ⁺⁺⁺ , La ⁺⁺⁺	¹ S	0,00	0,00
55	Pr ⁺⁺⁺ , Ce ⁺⁺⁺	² F _{$\frac{5}{2}$}	2,56	2,30—1,51
56	Pr ⁺⁺⁺	³ H ₄	3,62	3,60—3,71
57	Nd ⁺⁺⁺	⁴ F _{$\frac{3}{2}$}	3,68	3,61—3,76
58	Pm ⁺⁺⁺	⁵ F ₄	(2,68)	—
59	Sm ⁺⁺	⁶ H _{$\frac{5}{2}$}	(0,84)	1,540 (комп. темпер.)
60	Sm ⁺⁺ , Eu ⁺⁺⁺	⁷ F ₀	(0,00)	3,615 (комп. темпер.)
61	Gd ⁺⁺⁺	⁸ S	7,94	7,8—7,94
62	Tb ⁺⁺⁺	⁷ F ₈	9,7	9,76
63	Dy ⁺⁺⁺	⁶ H _{$\frac{15}{2}$}	10,6	10,59
64	Ho ⁺⁺⁺	⁵ I ₈	10,6	10,50
65	Er ⁺⁺⁺	⁴ I _{$\frac{15}{2}$}	9,6	9,53
66	Tu ⁺⁺⁺	³ H ₆	7,6	7,2
67	Yb ⁺⁺⁺	² F _{$\frac{7}{2}$}	4,5	4,6—4,87
68	Yb ⁺⁺ , Lu ⁺⁺⁺	¹ S	0,00	0,00

Мы видим, что и здесь, за исключением ионов Sm⁺⁺⁺ и Eu⁺⁺⁺, имеется хорошее согласие между $p_{эфф}$, вычисленными для свободных ионов и наблюдаемыми для ионов в солях. Следовательно, большинство ионов лантанидов в солях, как и в растворах, сравнительно мало подвержено действию окружающих ионов. Поскольку, как мы видели, ширина мультиплетов у этих ионов велика по сравнению с kT , то воздействия температуры на $p_{эфф}$ у них, как правило, не

наблюдается. Только у Sm^{+++} и Eu^{+++} ширина мультиплетов ΔE сравнима с kT , в силу чего $p_{\text{эфф}}$ должно зависеть от температуры, что действительно и обнаружено. Ван-Флек и Франк [150] рассчитали температурный ход $p_{\text{эфф}}$ для этих ионов и получили для комнатной температуры согласие с опытными данными

$p_{\text{эфф. выч}}$	$p_{\text{эфф. эксп}}$ (в кристаллах солей)
1,55 - 1,65	1,540
3,40 - 3,5	3,615

Исследование намагниченности соли $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от 1,3 до $4,21^\circ\text{K}$ в полях, достигающих 50 000 э, осу-

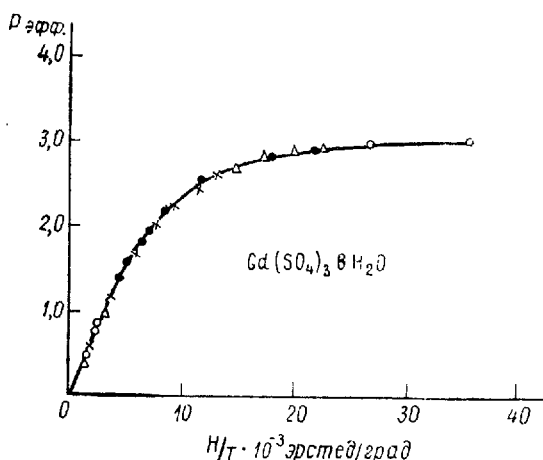


Рис. 58. Зависимость $p_{\text{эфф}}$ от $\frac{H}{T}$ при различных температурах у $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

ществленное недавно Генри [152], позволило начертить всю кривую хода намагниченности вплоть до насыщения (рис. 58). Значение насыщения оказалось в полном согласии с теорией:

$$\tau_{\infty} = Np,$$

где

$$p = g \cdot S \cdot M_B = 2 \cdot \frac{7}{2} M_B = 7 M_B.$$

Таким образом,

$$p_{\text{эфф}} = g \sqrt{S(S+1)} = 7,94.$$

В последнее время получил некоторое развитие новый способ определения магнитных моментов атомов или ионов в кристалле, основанный на зависимости упругого рассеяния медленных нейтронов

свободным ионом (или атомом) от эффективного магнитного момента иона, вследствие магнитного взаимодействия между магнитными моментами нейтрона и иона [156-159]. Угловое распределение нейтронов при этом „магнитном рассеянии“ зависит от взаимной пространственной ориентации спинного момента, орбитального момента и момента нейтрона. Оно характеризуется „дифференциальным поперечным сечением“ $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, где $d\Omega = 2\pi \sin \varphi d\varphi$. Величина $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ определяет число нейтронов, рассеиваемых в единицу времени на угол от φ до $\varphi + d\varphi$, приходящееся на единицу элемента телесного угла. Полагая, что в данном ионе (атоме) действует обычная схема векторного сложения спиновых и орбитальных моментов (см. разд. I, гл. I), Траммель [159] получил теоретически для дифференциального эффективного сечения α следующую зависимость:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \alpha(c)_{c \rightarrow 0} = \frac{2}{3} p_n^2 \cdot p_{\text{эфф. ион}}^2,$$

где $c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\varphi}{2}$, причем λ — длина волны нейтрона, а φ — угол между направлением первичного пучка и направлением рассеяния нейтронов, p_n — магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах μ_B .

Опыты, поставленные в этом направлении Кёллером и Волланом [160] на кристаллических порошках Nd_2O_3 и Er_2O_3 , привели к значениям $p_{\text{эфф}}$ в хорошем согласии с результатами магнитных измерений.

Найденные значения $p_{\text{эфф}}$ редкоземельных ионов получили подтверждение и в измерениях коэффициента g , которые могут быть осуществлены двояким путем: из гиромангнитных эффектов и из парамангнитного резонанса.

Сексмитом [154] было произведено измерение g из эффекта Эйнштейна — де-Хааза на твердых кристаллических порошках, Б. М. Козыревым — на растворах солей [155]. Результаты этих исследований приведены в табл. 33. Как можно видеть, теория хорошо подтверждается опытными данными.

Магнитные свойства ионов актинидов в твердых солях почти не изучались.

Большой экспериментальный материал собран для твердых солей элементов семейства железа. Результаты определения $p_{\text{эфф}}$ приведены в табл. 34.

Здесь, примерно так же, как и в растворах, согласие между $p_{\text{эфф}}$ наблюдаемым и $p_{\text{эфф}}$ вычисленным получается лишь в том случае, если принять, что орбитальные моменты заморожены действием асимметричного электрического поля окружающих ионов.

Теоретическое значение $p_{\text{эфф}}$ совершенно не согласуется с опытным у иона Co^{++} и плохо согласуется у Fe^{++} , Ni^{++} и Cu^{++} .

Таблица 33

Коэффициент g редкоземельных ионов

Ионы	$g_{\text{теор}}$	g из магнито-механического эффекта (твердые соли) [164]	g из парамагнитного резонанса (растворы солей) [165]
Ce ⁺⁺⁺	0,84	—	$0,90 \pm 0,05$
Nd ⁺⁺⁺	0,78	0,73—0,76	$0,78 \pm 0,05$
Eu ⁺⁺⁺	4,5	0,56	—
Gd ⁺⁺⁺	2,00	2,00	—
Dy ⁺⁺⁺	1,33	1,33	—
Er ⁺⁺⁺	1,20	—	$1,14 \pm 0,05$

Таблица 34

Значения $p_{\text{эфф.}}$ ионов семейства железа в твердых солях

Число электронов	Ионы	$p_{\text{эфф.}}$ выч для свободного иона	$p_{\text{эфф.}}$ эксл в твердых солях	$p_{\text{эфф.}}$ выч при замороженном орбитальном моменте
19	Sc ⁺⁺	2,57	—	1,73
	Ti ⁺⁺⁺	2,18	—	1,73
	V ⁺⁺⁺⁺	1,78	1,79	1,73
20	Ti ⁺⁺	3,36	—	2,83
	V ⁺⁺⁺	2,73	—	2,83
21	V ⁺⁺	3,60	—	3,87
	Cr ⁺⁺⁺	2,97	3,82	3,87
	Mn ⁺⁺⁺⁺	2,47	—	3,87
22	Cr ⁺⁺	4,25	—	4,90
	Mn ⁺⁺⁺	3,80	5,05	4,90
23	Mn ⁺⁺	5,92	5,85	5,92
	Fe ⁺⁺⁺	5,92	5,4—6,0	5,92
24	Fe ⁺⁺	6,54	5,0—5,5	4,90
25	Co ⁺⁺	6,56	4,4—5,2	3,87
26	Ni ⁺⁺	5,56	2,9—3,4	2,83
27	Cu ⁺⁺	3,53	1,8—2,0	1,73

Экспериментальные значения $p_{\text{эфф}}$ для ионов Co^{++} , Fe^{++} , Ni^{++} и Cu^{++} лежат как раз в промежутке между значениями, вычисленными в предположении участия орбитальных моментов, и значениями,

вычисленными для случая замороженных орбитальных моментов. Это указывает на частичное участие орбитальных моментов [169], о чем уже говорилось при рассмотрении жидких растворов.

Указанное обстоятельство подтверждается результатами исследования коэффициента g на кристаллических порошках, как из гироманнитных опытов Сёксмита [154], так и из опытов по парамагнитному резонансу Б. М. Козырева и С. Г. Салихова [170], а также Ингрэма [171] (табл. 35).

Таблица 35

Коэффициент g ионов семейства железа в твердых солях

Ион	Кристаллический порошок	g	
		из парамагнитного резонанса	из гироманнитного опыта
Cr^{++}	CrCl_3	1,99 [167]	1,95 [168]
Mn^{++}	MnSO_4	2,00	1,98
	MnCO_3	2,00	
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,09	
	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,01	—
	$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,999 \pm 0,0015$ [169]	
Fe^{++}	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,09	1,89
	FeSO_4	—	
Cu^{++}	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,20	
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,20	
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,23	
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,11	
	CuS	2,15	
Co^{++}	CoSO_4	—	1,54
	CoCl_2	—	

Недавно Генри однозначно показал путем измерения намагниченности при низких температурах [153], что у иона Cr^{+++} в кристалле хромокалиевых квасцов орбитальный момент полностью заморожен. На рис. 59 изображен ход намагниченности τ в зависимости от $\frac{H}{T}$ в интервале температур от 1,29 до 4,21°К. Кривая 1 соответствует квантовой формуле при $g=2$ (т. е. при выключении орбитальных моментов), кривая 3 рассчитана в предположении участия орбитальных моментов ионов, т. е. для $J=3/2$, $L=3$ и $g=3/5$.

Измерения Генри, как мы уже указывали, позволяют определить непосредственно $p = gJ$ и порознь g . Таким образом, для ионов Cr^{+++} и Fe^{+++} получаются соответственно $J = 3/2$ и $J = 5/2$ при $g = 2$.

Из наклона касательной, проведенной через начало координат, можно определить $p_{\text{эфф}}$:

для Cr^{+++} 3,86 (теор. 3,87);

для Fe^{+++} 5,90 (теор. 5,92).

Обращаясь к магнитным моментам платины, необходимо подчеркнуть, что

ионы семейств палладия и экспериментальные исследования ряда авторов [181–185] показали, что ионы этих элементов не обнаруживают почти ни в одном соединении ожидаемых магнитных свойств. Многие из солей этих элементов не следуют ни закону Кюри, ни закону Кюри — Вейсса. Для некоторых солей, восприимчивость которых может быть представлена формулой

$$\chi = \frac{C}{T - \theta'} - a$$

(где a от температуры не зависит), Кабрера [186] определил значения $p_{\text{эфф}}$ (табл. 36 и 37); приближенное согласие с теорией обнаруживают ионы Re, W и Mo.

В табл. 36 и 37 мы привели вычисленные и измеренные значения $p_{\text{эфф}}$ для ионов обоих семейств. Однако к данным, полученным из измерений, следует относиться с большой осторожностью, поскольку восприимчивость этих солей не подчиняется обычной температурной зависимости.

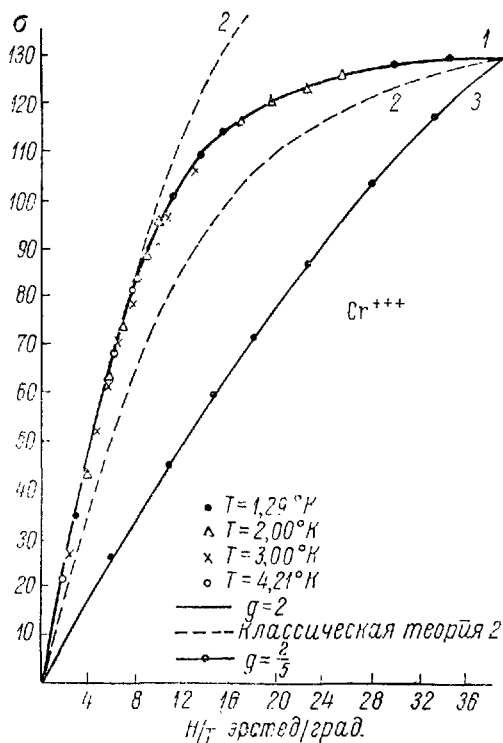


Рис. 59. Намагниченность хромокалиевых квасцов в зависимости от $\frac{H}{T}$.

Исследование парамагнитного резонанса на соединениях молибдена [187] привело к следующим значениям g трехвалентного иона молибдена (табл. 38).

Таблица 36

Значения $P_{эфф}$ для ионов семейства платины [1, 183]

Число электронов у иона	Ион	Состояние	$P_{эфф}$ в. в. ч.		$P_{эфф}$ эксп.
			свободный ион	только спин	
70	Re+++++ W+++++	$3F_2$	1,63	2,83	2,3
71	Re++++ W+++	$4F_{\frac{3}{2}}$	0,77	3,87	3,6—3,9 0,4
72	Re+++	$5D_0$	0,0	4,90	0
73	Os+++ Ir+++	$6S$	5,92	5,92	0,7—1,9
74	Os++ Ir++ Pt++++	$5D_4$	6,70	4,90	0,27—0,50 0,11 0
75	Pt++	$3F_4$	5,59	2,83	0

Таблица 37

Значения $P_{эфф}$ для ионов семейства палладия [183]

Число электронов у иона	Ион	Состояние	$P_{эфф}$ (свободный ион)	$P_{эфф}$ (только спин)	$P_{эфф}$ эксп.
38	Mo++++	$3F_2$	1,63	2,83	0,2 (?)
39	Mo+++	$4F_{\frac{3}{2}}$	0,77	3,87	3,60
40	Ru+++	$5D_0$	0	4,90	0,3
41	Ru+++	$6S$	5,92	5,92	2,09
42	Rh+++	$5D_4$	6,70	4,90	0,062
44	Pd++	$3E_4$	5,59	2,83	0,07—0,13
45	Ag++ (подобен Rh)	$2D_{\frac{5}{4}}$	3,55	1,73	1,85 и 0 (?)

Таблица 38

Коэффициент g ионов молибдена

Соединение	g
K_2MoCl_5	$1,76 \pm 0,02$
$K_3MoCl_6 \cdot 12H_2O$	1,86
$Mo(SCN)_6(NH_3)_4 \cdot 4H_2O$	1,92

Авторы [187] отмечают, что в солях трехвалентного молибдена обнаруживаются столь же острые максимумы резонанса, как и в солях, содержащих ионы V^{++} и Cr^{+++} . Все эти ионы находятся в одинаковом состоянии $^4F_{3/2}$.

В настоящее время не существует общепринятого объяснения особенностей солей семейств палладия и платины.

Ван-Флек полагает, что аномально низкий парамагнетизм этих ионов объясняется сильным взаимодействием их в решетке хлоридов и окислов, к которым относятся эти данные. Что речь не может идти о каких-либо внутриатомных обстоятельствах, связанных с мультиплетностью ионов, явствует из того факта, что даже ионы Ru^{+++} , Os^{+++} и Ir^{++++} , нормальное состояние которых 6S , обнаруживают те же низкие значения $p_{эфф}$, что и прочие ионы. Приближенное согласие с теоретически рассчитанными значениями $p_{эфф}$ получается для иона Mo^{+++} в $Mo(SCN)_6(NH_3)_4 \cdot 4H_2O$, для иона Re^{++++} в K_2ReCl_6 , $CsReCl_6$, Ag_2ReCl_6 , K_2ReBr_6 и для иона W^{++++} в $K_2W(OH)Cl_6$.

Благодаря сложности этих соединений ионы молибдена, вольфрама и рения находятся в решетке на значительных расстояниях друг от друга и взаимодействуют слабо.

Только ионы Re^{+++} и Re^{++++} в простых хлоридах и окислах обнаруживают согласие с теорией. С этой точки зрения является вполне разумным предложение Ван-Флека исследовать все элементы семейств платины и палладия в магнитноразбавленных солях. К сожалению, эта рекомендация до сих пор не была последовательно осуществлена. К вопросу о характере взаимодействия ионов в хлоридах и окислах этих элементов мы вернемся позднее. Следует также заметить, что по мнению некоторых химиков (Вернер, Селвуд и др.) эти соли не имеют вовсе ионного характера, а должны быть причислены к комплексным соединениям.

Резюмируя, можно сказать, что измеренные значения $p_{эфф}$ ионов переходных элементов в большинстве случаев могут быть рационально интерпретированы в свете теории строения этих ионов (особенно ионы семейства лантанидов и семейства железа). Такая интерпретация, однако, почти не удается для солей, содержащих ионы семейств палладия и платины, что ставит под сомнение гетерополярность этих солей. Наименее изученными являются пока твердые соли семейств актинидов, в некоторых из них наблюдаются, повидимому, те же особенности, что в солях семейств палладия и платины.

Обратимся теперь к рассмотрению величины и физического смысла θ' в законе Кюри — Вейсса.

Кристаллы солей подчиняются в своем большинстве закону

$$\chi = \frac{NM_B^2 p_{\text{эфф}}^2}{3k(T - \Theta')},$$

где Θ' может быть и положительной, и отрицательной. В предельном случае, встречающемся крайне редко, $\Theta' = 0$. Если $\Theta' \neq 0$, то это может быть в принципе объяснено весьма разнообразными причинами. Во-первых, $\Theta' \neq 0$ при „обменном“ взаимодействии между спиновыми моментами ионов. Во-вторых, $\Theta' \neq 0$ при спин-орбитальном взаимодействии ионов — носителей магнитного момента; это взаимодействие связано с симметрией электрического поля в кристалле и приводит к расщеплению уровней иона. Пример такого расщепления приведен на рис. 60. Слева даны орбитальные уровни I, II и III в „кубическом“ поле, т. е. в поле, обладающем кубической симметрией, справа приведены орбитальные уровни того же иона в поле тригональной симметрии (на рисунке не указана множественность состояний, связанная со спином). В-третьих, $\Theta' \neq 0$ в случае не слишком широких и не слишком узких мультиплетов вследствие присутствия ионов с различными моментами, причем в зависимости от температуры соотношение чисел ионов, находящихся в различных состояниях, меняется по закону Больцмана.

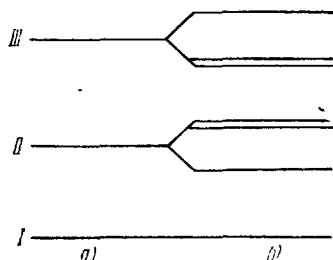


Рис. 60. Схема расщепления уровней в кристаллическом поле [162]

а — поле кубической симметрии,
б — поле тригональной симметрии.

Для ионов, находящихся в S -состоянии, можно заранее исключить возможность спин-орбитального взаимодействия. Так, например, ион Gd^{+++} нормально находится в состоянии 8S , значит, его момент обусловлен исключительно спинами $4f$ -электронов.

Поэтому у ионов Gd^{+++} в кристалле спин-орбитальное взаимодействие должно отсутствовать. Поскольку мультиплет иона Gd^{+++} является широким, то в большом диапазоне температур ион этот должен находиться в наиниžшем состоянии, следовательно, отличие Θ' от нуля не может быть также обусловлено изменением соотношения чисел ионов в разных состояниях.

Таким образом, для ионов Gd^{+++} можно ожидать только „обменного“ взаимодействия спинов. Это взаимодействие должно ослабевать с увеличением расстояний между ионами Gd^{+++} .

В безводных солях Gd^{+++} наблюдается довольно значительная величина Θ' (у Gd_2O_3 величина $\Theta' = +13^\circ - 2^\circ K$, у $GdCl_3$ величина $\Theta' = +14^\circ K$).

При „разбавлении“ кристалла молекулами кристаллизационной воды Θ' снижается (например, для $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Θ' достигает нуля).

Точно так же Θ' мало отличается от нуля в солях $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, где носители момента — ионы Mn^{++} и Fe^{+++} — также находятся в S -состоянии.

В кристаллах солей, у которых магнитный момент иона обусловлен как спиновым, так и орбитальными моментами, наглядно проявляется взаимодействие с кристаллическим полем решетки.

В этом отношении имеют большое принципиальное значение исследования температурного хода восприимчивости кристаллов $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Крамсрс показал [163], что всякий раз, когда парамагнитный ион имеет нечетное число электронов, его энергетические уровни раздваиваются, и поэтому в любом электрическом поле число его состояний не может быть меньше двух. Если же ион имеет четное число электронов, то в достаточно асимметричном электрическом поле вырождение полностью снимается. Парамагнетизм, соответствующий закону Кюри или Кюри—Вейсса, могут обнаруживать только те ионы, у которых имеется множественность состояний. Квантовомеханический расчет показывает, что восприимчивость χ ионов, обладающих нечетным числом электронов, должна стремиться к бесконечности при $T \rightarrow 0$, т. е. $\frac{1}{\chi} \rightarrow 0$. Наоборот, восприимчивость ионов, обладающих четным числом электронов, должна стремиться к некоей постоянной величине при $T \rightarrow 0$, т. е. $\frac{1}{\chi} \rightarrow \text{const.}$

Действительно, ион Nd^{+++} обладает нечетным числом электронов, и восприимчивость соли $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ подтверждает теорию Крамсрса точно так же, как и восприимчивость соли $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, поскольку ион Pr^{+++} имеет четное число электронов. На рис. 61 приведены опытные данные измерения восприимчивостей этих солей [163] и теоретически рассчитанные Пенни и Шлаппом кривые их температурного хода [165].

Интересно отметить, что $\Theta' = 45^\circ$ как для Nd^{+++} в водном жидком растворе, так и для твердого $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Не значит ли это, что в растворе мы имеем гидратированный ион Nd^{+++} , окруженный восемью молекулами воды? Селвуд исследовал ионы Nd^{+++} в изоморфных твердых растворах Nd_2O_3 — La_2O_3 , в которых ион La^{+++} лишен магнитного момента вовсе. Он обнаружил, что изменение концентрации ионов неодимия с 2 до 50% изменяет Θ' с 30 до 55°. Селвуд делает из этого обстоятельства вывод, что взаимодействие между ионами является будто бы обменным. С этим заключением Селвуда согласиться нельзя, так как изменение концентрации с 2 до 50% почти в 5 раз уменьшает среднее расстояние между ионами Nd^{+++} , а Θ' меняется при этом менее чем вдвое. Исследование температурной зависимости восьмиводного сульфата неодимия

получило, как мы видели, отчетливую теоретическую интерпретацию в работах Пенни и Шлаппа [165]. Они показали, что эта температурная зависимость объясняется расщеплением мультиплетных уровней Nd^{+++} в кристаллическом кубическом поле. Результаты, касающиеся раствора Nd_2O_3 в La_2O_3 , могут быть, повидимому, также объяснены воздействием кристаллического поля, создаваемого преимущественно ионами O^{--} , которое остается почти неизменным при разбавлении Nd_2O_3 ионами лантана.

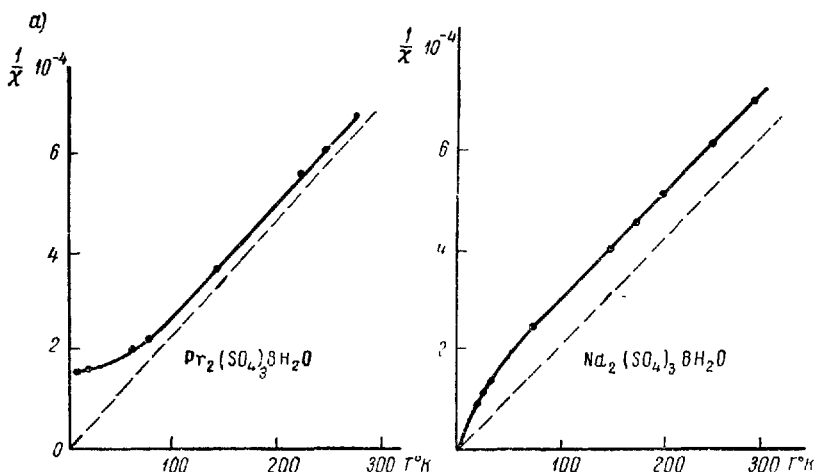


Рис. 61. Температурная зависимость восприимчивости кристаллов.

$\alpha - \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\delta - \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Интересными являются закономерности, обнаруженные Кабрерой [167] на окислах и сульфатах редких земель (рис. 62). Физический смысл этих закономерностей в настоящее время еще не выяснен.

Если орбитальные моменты ионов полностью заморожены, а мультиплеты являются очень узкими или очень широкими, то отличие Θ' от нуля может лишь свидетельствовать о том, что между ионами действуют обменные силы, как это мы видели, например, у ионов Gd^{+++} , находящихся в S -состоянии. Действительно, и в этом случае можно наблюдать снижение Θ' с „разбавлением“ кристалла молекулами кристаллизационной воды.

Постепенное падение $|\Theta'|$ с „разбавлением“ особенно хорошо заметно тогда, когда сравниваются соли при примерно одинаковых или близких температурах (табл. 39).

Замечательно, что в тех солях, где орбитальные моменты не заморожены, разбавление приводит зачастую не к снижению $|\Theta'|$, а к изменению знака Θ' на противоположный (табл. 40).

Как показал Кабрера [188], величина Θ' : 1) у сульфатов отрицательна, 2) у хлоридов (за исключением хлорида меди) положительна,

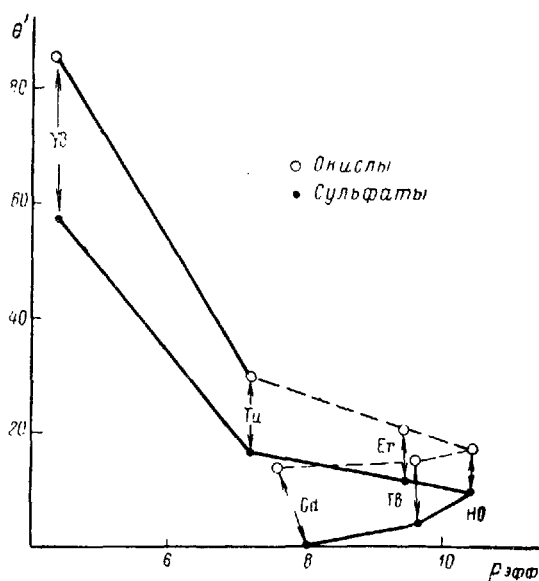


Рис. 62. Зависимость Θ' от величины магнитных моментов ионов редких земель.

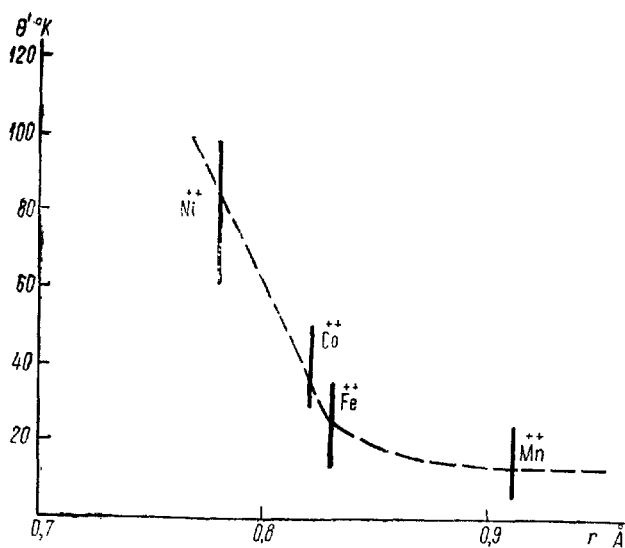


Рис. 63. Зависимость Θ' в сульфатах и хлоридах семейства железа от межатомных расстояний r .

Таблица 39

Влияние на величину θ' разбавления кристалла молекулами кристаллизационной воды

Ион	Соединение (твердое)	θ' °К	Интервал температур, °К	$P_{эфф}$
Cr^{+++}	$Cr_2(SO_4)_3$	+ 10,5	53—923	3,88
	$Cr_2O_3 \cdot 7H_2O$	+ 33	100—350	3,80
	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_3 \cdot 24H_2O$	— 0,16	14—290	3,83
Mn^{++}	$MnSO_4$	+ 19	100—400	5,83
	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	+ 1,1—0	14—289	5,88
	$MnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6_2HO$	0	14—290	5,88
Fe^{+++}	$Fe(SO_4)_3$	+ 65,6	96—931	5,8
	$Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$	+ 11,5	95—683	5,8
	$Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$	+ 0,3 ~ 0	16—290	5,85
Fe^{++}	$FeCl_2$	— 30,5	91—684	5,18
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	— 5	92—292	5,26
Cu^{++}	$CuSO_4$	— 60	144—398	1,99
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	+ 24	195—273	2,03

Таблица 40

Влияние на величину $|\theta'|$ разбавления кристалла молекулами кристаллизационной воды у Fe^{++} и Co^{++}

Ион	Соединение (твердое)	θ' °К	Интервал температур, °К	$P_{эфф}$
Fe^{++}	$FeSO_4$	— 31,0	65—240	5,13
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	+ 13,7	99—296	5,2
Co^{++}	$CoCl_2$	33,8—47,2	293—696	4,82
	$CoCl_2 \cdot H_2O$	+ 8	282—698	5,00
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	— 30	193—313	5,0

Мы находим, что у ионов Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} $|\Theta'|$ приблизительно обратно пропорционально r^n , где r — радиус иона, а $n \gg 10$ (рис. 63). Это, повидимому, свидетельствует о том, что в большинстве случаев отличие Θ' от нуля обусловлено взаимодействием ионов.

Исследуя смешанные кристаллы $CoCl_2 - ZnCl_2$ и $CoCl_2 - CdCl_2$, Эллиот [1,2] пытался показать, что разбавление соли $CoCl_2$ немагнитными ионами Zn^{++} и Cd^{++} никак не отражается на величине Θ' . В кристаллах солей Co , где ионы Co^{++} сохраняют орбитальный момент, отличие Θ' от нуля, вероятно, обусловлено, как у Nd^{++} и Pr^{+++} , спин-орбитальным взаимодействием, однако работа Эллиотта не может служить убедительным доказательством этого факта, поскольку все измерения проведены им лишь при одном значении температуры. Таким образом видно, что в большинстве случаев возможно объяснить отличие Θ' от нуля или, наоборот, уменьшение Θ' с разбавлением кристалла. Однако причины некоторых наблюдаемых закономерностей значений Θ' остаются пока неясными. Исследование наблюдаемой в кристаллах анизотропии Θ' открывает интересные пути для выяснения особенностей строения солей.

§ 3. Соединения с сильным антиферромагнитным взаимодействием („скомпенсированный антиферромагнетизм“)

Выше было показано, что в ионных слабомагнитных соединениях наблюдаются различные виды взаимодействий. Среди веществ, подчиняющихся закону Кюри — Вейсса $\chi = \frac{C}{T - \Theta'}$, мы отмечали такие

вещества, у которых имеет место спин-спиновое обменное антиферромагнитное взаимодействие, вследствие чего Θ' оказывается отрицательной величиной. Мы не рассматривали ни области, когда $T < |\Theta'|$, ни вообще области низких температур, при которых энергия этого антиферромагнитного взаимодействия $W \gg kT$.

В настоящем параграфе мы рассмотрим слабомагнитные ионные вещества в условиях, когда антиферромагнитное взаимодействие оказывается сильным. Как было отмечено в разд. I, гл. III, § 3, слабомагнитными являются те вещества с антиферромагнитным взаимодействием (антиферромагнетики), у которых магнитные моменты насыщения двух противоположно намагниченных подрешеток в точности равны и компенсируют друг друга. Это свойство мы называли „скомпенсированным антиферромагнетизмом“.

Рассмотрим прежде всего внешние признаки этого свойства, т. е. физические явления, в которых экспериментально обнаруживается скомпенсированный антиферромагнетизм. Мы уже упоминали, что при температурах $T > |\Theta'|$ все эти вещества следуют закону Кюри — Вейсса с отрицательной Θ' . Опыт показывает, что ниже температуры Θ , где $\Theta \leq |\Theta'|$, которую принято называть антиферромагнитной точкой Кюри, восприимчивость оказывается резко анизотропной. В кри-

сталле приходится отдельно рассматривать две восприимчивости $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$, по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Они имеют различный температурный ход.

Восприимчивость $\chi_{\parallel}$ при $T < \Theta$ круто убывает с понижением температуры и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Восприимчивость $\chi_{\perp}$ в этой же области температур практически не зависит от температуры. Вследствие этого магнитная анизотропия кристалла, выражающаяся величиной $\Delta\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$, имеет температурный ход.

В точке Θ обе восприимчивости сближаются друг с другом, анизотропия становится очень небольшой, а ее температурная зависимость оказывается различной для различных веществ. Средняя магнитная восприимчивость $\bar{\chi} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}$

выше Θ следует закону Кюри — Вейсса $\bar{\chi} = \frac{C}{T - \Theta'}$ с отрицательными Θ' , причем $|\Theta'| \geq \Theta$.

Ниже Θ средняя восприимчивость $\bar{\chi}$ убывает с понижением температуры, достигая при $T \rightarrow 0$ некоторой предельной величины. Таким образом, кривая зависимости средней восприимчивости $\bar{\chi}$ от температуры имеет характерный максимум вблизи Θ (рис. 64). Наличие такого максимума у данного вещества является типичным признаком антиферромагнетизма.

Другой характерной особенностью веществ этого типа является своеобразная зависимость намагниченности тела при $T < \Theta$ от интенсивности магнитного поля. Ход этой зависимости наглядно виден на рис. 65 [46] для кристаллов соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующейся в ромбоэдрической системе. При температурах порядка 5°K и выше восприимчивость не зависит от напряженности поля (σ линейно зависит от H), но кристалл обладает анизотропией, вызванной спин-орбитальным взаимодействием, и восприимчивость вдоль оси a ($\parallel$) несколько отличается от восприимчивости вдоль оси b ($\perp$). При температурах порядка $1,5^\circ\text{K}$ восприимчивость $\chi_{\perp}$ не зависит от напряженности поля, а восприимчивость $\chi_{\parallel}$ при полях, меньших $H = 6000$ э, имеет незначительную величину в соответствии с тем, что было сказано выше относительно $\chi_{\parallel}$. Однако при $H \geq 6500$ э кривая обнаруживает резкое возрастание $\chi_{\parallel}$ до значения, близкого $\chi_{\perp}$, в узком интервале

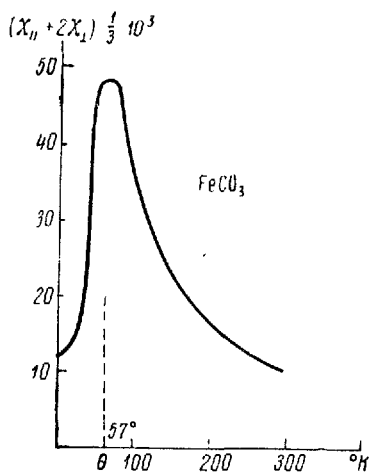


Рис. 64. Типичная температурная зависимость магнитной восприимчивости при антиферромагнетизме (FeCO_3).

значений напряженности поля H . При более сильных полях $\chi_{\parallel}$ остается независимой от поля H . В ромбоэдрическом кристалле имеется еще третье направление c , однако восприимчивость $\chi_{\perp c}$ не обнаруживает никаких особенностей, она близка по своей величине $\chi_{\perp b}$ и имеет с ней одинаковый температурный ход. Поле $H_{крит}$, при котором восприимчивость $\chi_{\parallel}$ обнаруживает резкое возрастание, носит название

критического или „порогового“ поля. Оно возрастает с ростом температуры.

Все эти перечисленные особенности веществ со скомпенсированным антиферромагнетизмом находят себе рациональное истолкование уже в доквантовых теориях и количественное отражение в квантовой многоэлектронной теории (разд. I, гл. III, § 6). Смысл этих закономерностей таков.

Измеряя восприимчивость $\chi_{\parallel}$ во внешнем поле H , мы фактически измеряем восприимчивость по оси „преимущественного намагничивания“, вдоль которой были направлены обе взаимно антипараллельные намагниченности подрешеток в от-

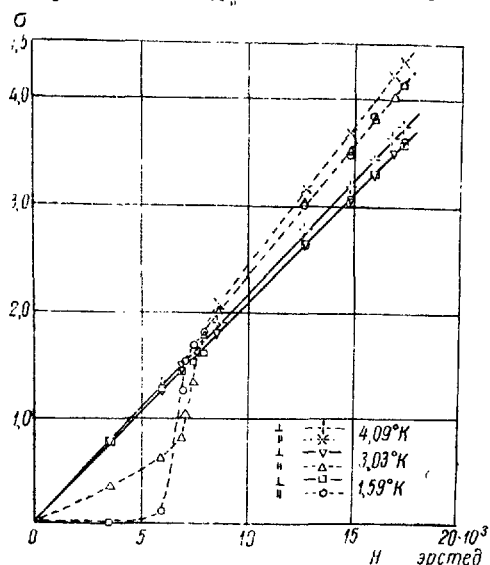


Рис. 65. Зависимость намагниченности χ кристалла $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от напряженности поля H в направлениях a ($\parallel$) и b ($\perp$).

сутствии поля H . В сравнительно слабом поле при $T=0$ намагниченность в этом направлении равна нулю вследствие равенства намагниченности абсолютного насыщения обеих подрешеток. Достаточно сильное „пороговое“ или „критическое“ поле $H_{крит}$ способно, так сказать, „вывернуть“ намагниченность из направления преимущественного намагничивания (рис. 66).

При переходе через точку Θ антиферромагнетики обнаруживают аномальный ход теплоемкости (рис. 67), что связано с исчезновением самопроизвольной намагниченности обеих подрешеток.

Таковы основные закономерности магнитных свойств этих веществ и простейшая картина внутреннего механизма явлений антиферромагнетизма.

Обратимся теперь, прежде всего, к вопросу о том, какие же ионные соединения обнаруживают такие свойства. Как уже упоминалось выше (разд. I, гл. III), Ван-Флек [19], опираясь на соображения Андерсона о косвенном обмене, пришел к выводу, что антиферромагнетизм

(отрицательный знак обменного интеграла) должен возникать у ионов семейства железа, содержащих более пяти d -электронов. Этим объясняется, по его мнению, антиферромагнетизм MnO , CoO и NiO . Он полагает поэтому, что антиферромагнетизм должен иметь место в $MnCl_2$ и $FeCl_2$ в отличие от VCl_2 и $CrCl_2$, которые должны быть, по его мнению, ферромагнитными (положительный знак обменного интеграла).

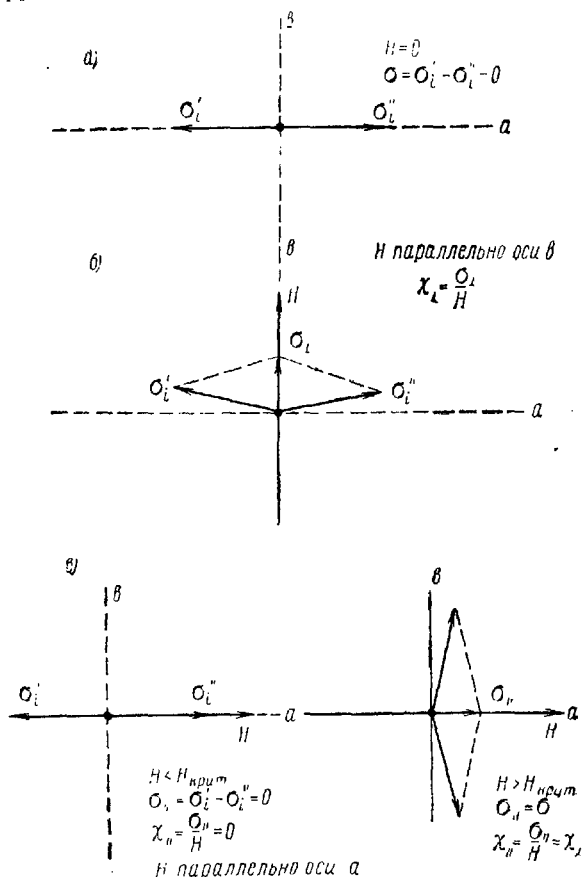


Рис. 66. Схема действия внешнего поля H на намагниченность при антиферромагнетизме.

Между тем, как указывает Ляйдайрд [417], $CrCl_2$ обнаруживает несомненный антиферромагнетизм ($\Theta \cong 40^\circ K$). Что же касается VCl_2 , то хотя он не является антиферромагнитным соединением, однако он не обнаруживает никаких признаков ферромагнетизма. В пользу соображений Андерсона и Ван-Флека говорит тот факт, что $CrTe$ ферромагнитен, между тем как $MnTe$ антиферромагнитен (оба имеют

Таблица 41

Соединения со скомпенсированным антиферромагнетизмом

Соединение	Тип кристаллической структуры	Постоянная решетки a, b, c (Å)	θ в °К			θ'	Константы Кюри C (молярн.)	Отношение χ_0/χ_g
			из магнитной восприимчивости	из удельной теплоемкости	из других данных			
MnO	NaCl *)	4,4345	122	116	116	610	4,40	0,69
FeO	NaCl *)	4,332	198	183	186	570	6,24	0,78
CoO	NaCl *)	4,2495 (20° C)	186	188,5	—	190	4,60	0,76
NiO	NaCl *)	4,1684	293	289,7	292	280	3,0516	—
CuO	Моноклин. *)	4,653; 3,410; 5,108	492—647	520	523	—	—	0,67
V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	5,43	173	168,8	170	—	—	—
V ₂ O ₄	Рутил.	4,54; 2,88	343	—	—	720	—	0,55
Cr ₂ O ₃	Тригон.	5,38	311	305	305,8	1070	2,56	0,76
MnO ₂	Рутил. *)	4,44; 2,89	84	92,12	—	—	—	0,93
α -Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ *)	5,4135	~950	~950	~950	2000	4,4	—
CrS	NiAs	3,448; 5,754	—	—	—	—	—	—
MnS	NaCl *)	5,212	165	140	—	528	4,30	0,82
FeS	NiAs	3,453; 5,670	613	—	—	857	3,44	—
MnSe	NaCl *)	5,448	—	247	—	361	4,01	—
MnF ₂	Рутил. *)	4,8734; 3,3103	72	66,5	75	113,2	4,08	0,72
FeF ₂	Рутил. *)	4,670; 3,297	79	78,6	90	117	3,88	0,72

[illegible]

*) Спиковая сверхструктура обнаружена с помощью нейтронографии.

***)) Различные значения θ' по различным осям кристалла.

одинаковую решетку типа NiAs). Точно так же, в соответствии с теорией, ферромагнитна CrO_2 в отличие от антиферромагнитной MnO_2 (обе имеют решетку типа рутила). Однако явно противоречит этой теории антиферромагнетизм VO_2 , которая согласно теории должна была быть ферромагнитной, подобно CrO_2 . Не согласуется также с теоретическими предположениями и то обстоятельство, что окислы V_2O_3 , Cr_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющие ромбоэдрическую решетку, антиферромагнитны. Таким образом, можно видеть, что эти качествен-

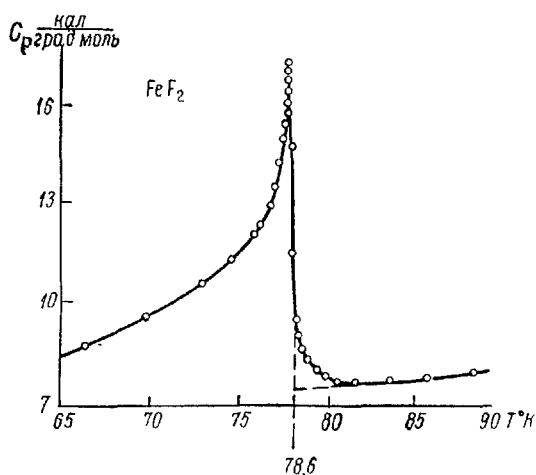


Рис. 67. Температурная зависимость теплоемкости в FeF_2 .

взаимодействием ионов друг с другом, поэтому разбавление парамагнитной соли немагнитными ионами постепенно ослабляет все антиферромагнитные эффекты. Подобную картину можно наглядно видеть на примере смешанных кристаллов $\text{MnO}-\text{MgO}$, $\text{FeO}-\text{MgO}$, $\text{CoO}-\text{MgO}$.

С этой точки зрения представляется на первый взгляд удивительным, что температура антиферромагнитной точки Кюри Θ в некоторых случаях возрастает (табл. 42) с межатомным расстоянием [198].

Все эти три соединения кристаллизуются одинаково в кубической системе (тип NaCl). Из их сопоставления явствует, что антиферромагнитное взаимодействие между ионами Mn отнюдь не является простым силовым взаимодействием дипольного характера, особенно поскольку оно осуществляется через посредство анионов O , S и Se .

предположения относительно знака обменного интеграла недостаточно обоснованы.

В табл. 41 приведены известные в настоящее время соединения со скомпенсированным антиферромагнетизмом [425]. Следует заметить, что некоторые из них вряд ли можно считать ионными соединениями, как, например, MnS , MnSe . Среди них в равной мере встречаются как диэлектрики, так и полупроводники.

Явления антиферромагнетизма обусловлены

Таблица 42

Зависимость Θ
от межатомного
расстояния

Соединение	d в Å	Θ °K
MnO	1,42	116
MnS	1,98	140
MnSe	2,15	247

Таким образом, рост Θ с ростом межатомного расстояния лишний раз подчеркивает, что антиферромагнитное взаимодействие есть особый вид квантового взаимодействия, осуществленного так называемыми обменными силами. К этому вопросу мы еще вернемся.

Рост Θ в ряду от MnO , MnS к MnSe связан, повидимому, как отмечает Бизетт [190], с ростом деморфируемости и металличности.

В ряду соединений MnO , FeO , CoO и NiO спиновые магнитные моменты ионов падают, а температуры Θ возрастают.

Это еще раз свидетельствует о независимости антиферромагнитного взаимодействия от дипольных магнитных сил.

Бизетт обращает внимание на то, что Θ растет в ряду от Mn^{++} к Ni^{++} параллельно росту числа d -электронов и полагает, что это свидетельствует об участии всех d -электронов иона в антиферромагнитной связи. Это замечание относится также и к хлоридам FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 с температурами Θ соответственно: 23,5°; 24,9°; 49,6°; 70° К.

Как мы видели, основой наших теоретических представлений о природе антиферромагнетизма является представление о наличии в кристаллах этих веществ (в простейшем случае) при $T < \Theta$ двух антипараллельно намагниченных подрешеток.

Поулис, Гардеман и Бельгер [418], исследуя ядерный резонанс протонов кристаллизационной воды в соединении $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обнаружили чрезвычайно любопытный факт, позволяющий утверждать, что представление о двух антипараллельно намагниченных подрешетках справедливо. В самом деле, как уже отмечалось в разд. II, гл. III, § 3, ядерный протонный резонанс может служить методом измерения эффективных магнитных полей, действующих на протон внутри вещества. Упомянутые выше авторы [418] обнаружили, что при температуре ниже Θ зависимость протонного резонанса от частоты переменного поля (при постоянном поле H_c , направленном по оси a кристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) обнаруживает два максимума. Между тем в парамагнитных кристаллах всегда имеется лишь один максимум. Эта симметрия в протонном резонансе может быть объяснена, повидимому, тем обстоятельством, что каждому протону, испытывающему на себе, помимо внешнего постоянного поля, действие ближайшего иона меди Cu^{++} , может быть сопоставлен другой протон, подверженный действию противоположно ориентированного иона Cu^{++} .

Если приложенное постоянное поле H_c меньше критического поля $H_{\text{крит}}$, то резонансная картина повторяется при повороте

Таблица 43

Сопоставление магнитных моментов ионов и температур Θ

	$P_{\text{эфф}}$ (спин.)	Θ °К
Mn^{++}	5,93	122
Fe^{++}	4,90	198
Co^{++}	3,87	291
Ni^{++}	2,83	650

кристалла через 360° , поскольку намагниченность подрешеток остается направленной по оси $\pm a$. Если же приложенное поле H_e больше $H_{\text{крит}}$, то намагниченность кристалла оказывается ориентированной

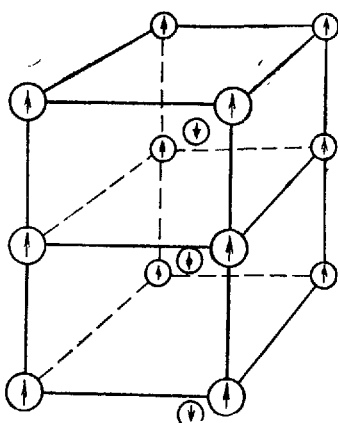


Рис. 68. Ориентация ионов в кристаллах MnF_2 , FeF_2 и CoF_2 .

перпендикулярно направлению внешнего поля; при повороте кристалла на 180° намагниченность тоже поворачивается на 180° , и, следовательно, при этом повороте диаграмма резонанса повторяется через 180° . Детали резонансных кривых, на которых мы здесь не останавливаемся, позволяют проследить поворот намагниченностей во всех подробностях. Прямым доказательством антипараллельной ориентации ионов в солях с антиферромагнитным взаимодействием послужили результаты нейтронографических исследований. Как уже упоминалось выше, рассеяние нейтронов находится в зависимости от взаимной ориентации моментов нейтрона и иона. Таким образом, опыты по диф-

фракции нейтронов в кристаллах позволяют обнаружить своего рода „магнитную сверхструктуру“ упорядочения в ориентации ионов, подобно тому как дифракция рентгеновых лучей позволяет изучать сверхструктуру в чередовании различных ионов.

Антиферромагнитная ориентация ионов была действительно обнаружена с помощью нейтронографического анализа в MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 и MnO_2 (рис. 68).

Таким образом, основные теоретические представления о природе антиферромагнетизма экспериментально обоснованы.

Обратимся теперь к более подробному сравнению выводов теории с экспериментальными данными. Теория К. Б. Власова [381] позволяет приблизительно вычислить температурную зависимость $\chi_{\parallel}$ и сравнить вычисленные величины с экспериментальными. На рис. 69 приведена зависимость

$\frac{\chi_{\parallel}}{(\chi_{\parallel})_{T=\theta}}$ от $\frac{T}{\theta}$ по теории К. Б. Власова

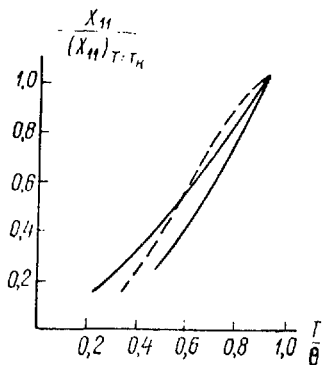


Рис. 69. Зависимость

$$\frac{\chi_{\parallel}}{(\chi_{\parallel})_{T=\theta}} \text{ от } \frac{T}{\theta}.$$

Сплошные кривые — экспериментальные данные для MnF_2 и FeF_2
пунктирная — теория К. Б. Власова

в сравнении с экспериментальными данными для MnF_2 и FeF_2 . Грубо качественное согласие, несомненно, имеется, но теория расходится

здесь с опытом в том отношении, что, согласно теории, $\chi_{\perp}$ должна быть совершенно независимой от температуры, на самом же деле восприимчивость $\chi_{\perp}$ в MnF_2 несколько растет, а в FeF_2 падает.

Теория К. Б. Власова может быть также проверена на температурном ходе критического поля. На рис. 70 изображена экспериментальная кривая, полученная Поулисом и Гардеманом [418], а на рис. 71 теоретически вычисленная зависимость [384]. Эксперимент показывает, что значения $H_{\text{крит}}$ возрастают с ростом температуры несколько быстрее, чем это можно ожидать из теории К. Б. Власова. Из этой теории следует, что Θ должна изменяться под влиянием внешнего магнитного поля. Действительно, у $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ опыт показывает, что в поле, приложенном в направлении преимущественного намагничивания, $\Theta_1 = 4,33^\circ\text{K}$ при $H < H_{\text{крит}}$, между тем как $\Theta_2 = 4,29^\circ\text{K}$ при $H > H_{\text{крит}}$. Это изменение находится в полном согласии с предсказаниями теории.

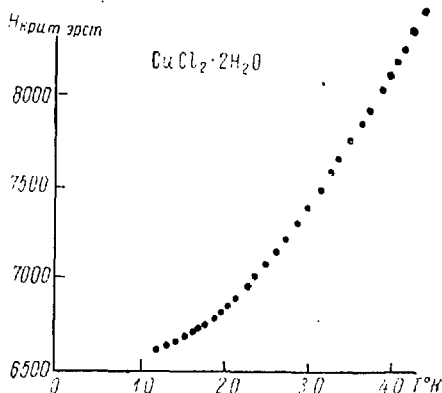


Рис. 70. Зависимость $H_{\text{крит}}$ от температуры для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

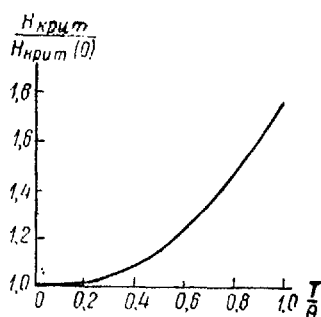


Рис. 71. Зависимость $\frac{H_{\text{крит}}}{H_{\text{крит}}(0)}$ от $\frac{T}{\Theta}$ по теории К. Б. Власова.

При температурах $T > \frac{1}{2} \Theta$ восприимчивость $\chi_{\perp}$ у FeF_2 ($\frac{\Theta'}{\Theta} = 1,48$) более круто меняется с температурой, чем у FeO ($\frac{\Theta'}{\Theta} = 2,9$). Однако для веществ с большим $\frac{\Theta'}{\Theta}$ (как, например, у MnO , у которого $\frac{\Theta'}{\Theta} = 5$) это предсказание теории не выполняется.

Ван-Флек показал, что для объемноцентрированных решеток $\frac{\theta'}{\theta} = 3$, а для гранецентрированных $\frac{\theta'}{\theta} = 5$. Кроме того, отношение средней восприимчивости χ_0 при $T = 0$ к средней восприимчивости χ_θ при θ должно для различных веществ колебаться в узких пределах от 0,665 до 1.

В табл. 44 сопоставлены соответствующие опытные данные, которые в общем подтверждают эти соображения.

Таблица 44

Закономерности в значениях θ/θ' и χ_0/χ_θ

	Объемноцентрированная решетка			Гранецентрированная решетка			
	MnF ₂	FeF ₂	α -Fe ₂ O ₃	MnO	FeO	MnS	MnSe
θ'/θ	1,57	1,48	2,11	5,0	2,9	3,2	3
χ_0/χ_θ	0,76	0,72	—	0,69	0,75	0,82	—

Представляет интерес температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в антиферромагнетиках, измеренная Эриксоном [191]

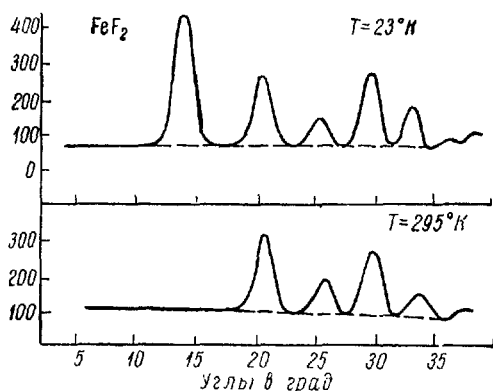


Рис. 72. Кривые дифракции нейтронов в кристаллах MnF₂.

с помощью нейтронографии. Измерялась интенсивность дифракционных линий, соответствующих „магнитной сверхструктуре“, в зависимости от температуры. На рис. 72 приведены для примера дифракционные кривые от кристаллов FeF₂ для двух температур $T = 23^\circ\text{K}$ и $T = 295^\circ\text{K}$. На основании зависимости от температуры интенсивности отдельных максимумов измерялся ход самопроизвольной намагниченности (см. экспериментальные точки на рис. 73а, б, в, г).

Мы провели через эти точки экспериментальную кривую так, чтобы она пересекала ось абсцисс в точке θ , а при $T \rightarrow 0$ имела

касательную, параллельную оси абсцисс, в соответствии с третьим началом термодинамики. Эриксон поступил иначе. Он рассчитал температурный ход намагниченности по теории Ван-Флека (сводящей, как известно, антиферромагнитное взаимодействие к „молекулярному полю“). При этом он получил кривые, отмеченные нами пунктиром.

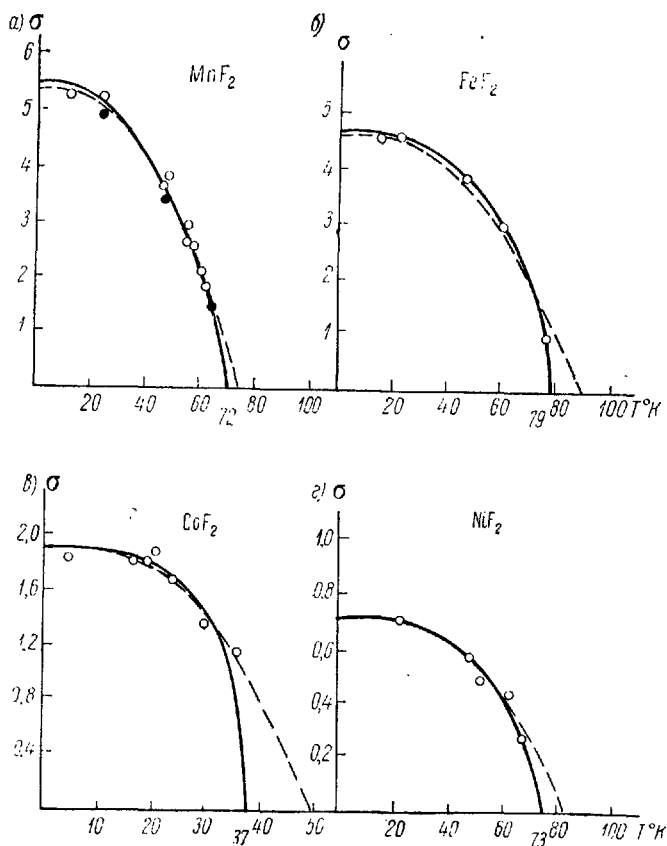


Рис. 73. Температурная зависимость самопроизвольной антиферромагнитной намагниченности в кристаллах.

Эриксон полагает, что его опытные данные подтверждают теорию Ван-Флека, но находит по своим (пунктирным) кривым новые, крайне завышенные, значения Θ . По нашему мнению, приведенные здесь рис. 73а—г свидетельствуют как раз о том, что теория Ван-Флека не согласуется с опытными данными. Это и неудивительно, ибо столь грубое приближение, как модель „молекулярного поля“, прежде всего не может дать правильной температурной зависимости. Наше заключение находит подтверждение в результатах опытов Стоута и

Каталано [394], измерявших ход теплоемкости на тех же веществах (рис. 67 и 74).

Так как экспериментальные погрешности тепловых измерений всегда неизбежно срезают пик теплоемкости, то максимум кривой оказывается несколько ниже Θ . Поэтому Стоут и Каталано поступают неправильно, отождествляя положения экспериментальных пиков на рис 67 и 74 с точками Θ . Неудивительно, что этим путем они получают для Θ несколько заниженные значения (для FeF_2 $\Theta = 78,3^\circ\text{K}$; для CoF_2 $\Theta = 37,7^\circ\text{K}$ и для NiF_2 $\Theta = 73,2^\circ\text{K}$). Для нахождения Θ

следует, очевидно, экстраполировать до пересечения с осью абсцисс наиболее крутую часть кривой хода теплоемкости. Таким образом, мы находим из опытов Стоута и Каталано $\Theta = 78,6^\circ\text{K}$ для FeF_2 и $\Theta = 74,3^\circ\text{K}$ для NiF_2 . Действительно, как из магнитных исследований, так и из опытов Эриксона Θ этих веществ оказываются соответственно равными 79° и 75° .

Резюмируя, мы видим, что опытные данные из дифракции нейтронов находятся в хорошем согласии с данными измерений теплоемкости и ходом магнитной восприимчивости.

Что касается самой величины скачка теплоемкости ΔC , то ее приходится находить из экспериментальных кривых путем экстраполяции (см. пункт на рис. 67 и 74). Для FeF_2 оказывается $\Delta C \cong 15 \text{ кал/град моль}$, $\text{CoF}_2 \cong 5 \text{ кал/град моль}$ и для $\text{NiF}_2 \cong 4,2 \text{ кал/град моль}$. Гортер [416] находит, что для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по опытам Фридберга [419] $\Delta C = 1,3 \text{ кал/град моль}$. Было бы весьма интересно сравнить эти экспериментальные данные с вычисленными на основе строгой теории.

Для анализа свойств антиферромагнетиков существенно знать более подробно анизотропию магнитных свойств кристаллов. Этот вопрос был изучен в работе Стоута и Матарризи [198] на кристаллах MnF_2 , FeF_2 и CoF_2 . Авторы пришли к выводу, что в области температур, близких к температуре жидкого водорода, анизотропия ($\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$) у FeF_2 и CoF_2 возрастает с понижением температуры пропорционально T^4 , между тем как у MnF_2 это возрастание пропорционально T^2 (рис. 75 и 76). Кубо [120] показал теоретически в при-

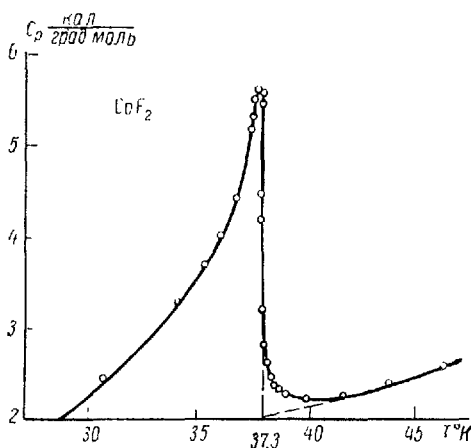


Рис. 74. Температурная зависимость теплоемкости в CoF_2 .

ближении спиновых волн, что следует ожидать квадратичной зависимости.

В заключение мы хотим обратить внимание на интересную концепцию антиферромагнетизма, предложенную Бизеттом [188]. Он рассматривает косвенный обмен как начало образования неполярной химической связи. Таким образом, если, например, в ромбоэдрических кристаллах FeCO_3 восприимчивость χ_i стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, то по интерпретации Бизетта (находящейся в полном согласии с кристаллографическими данными) с понижением температуры возникает прочная неполярная связь.

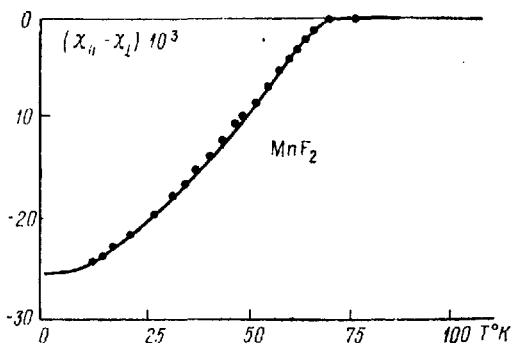


Рис. 75. Температурная зависимость магнитной анизотропии в MnF_2 .

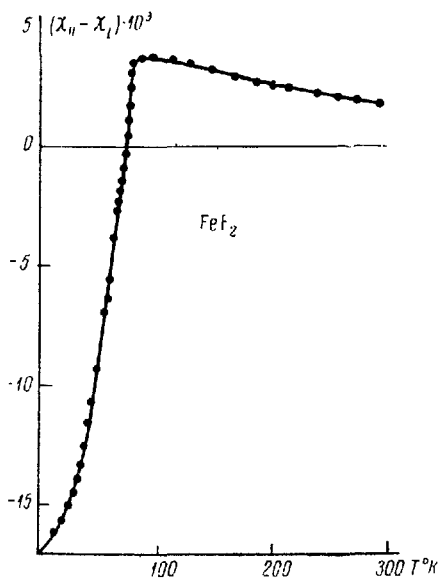
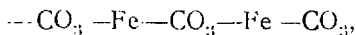
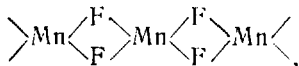


Рис. 76. Температурная зависимость магнитной анизотропии в FeF_2 .



при которой магнитные моменты ионов Fe^{2+} попарно компенсируются (рис. 77).

Точно так же в кристаллах MnF_2 , FeF_2 и CoF_2 при приближении к абсолютному нулю вдоль четверной оси, по мнению Бизетта, устанавливается прочная связь типа



при которой моменты взаимно компенсируются.

С этой точки зрения ионные соединения с антиферромагнитным взаимодействием надо фактически рассматривать как вещества с промежуточным видом связи, лежащим между полярной, т. е. ионной, и неполярной связью.

Явления, наблюдаемые в флюоридах, обнаруживаются также и в окислах MnO и MnO_2 и CoO с той разницей, что в MnO_2 при

температуре ниже 84°K устанавливаются цепочки типа —Mn—O—O—Mn— с взаимной компенсацией моментов.

Весьма примечательно, что в антиферромагнетизме MnO_2 ход восприимчивости аналогичен ходу электросопротивления. Повидимому, образование связей способствует электропроводности (рис. 78).

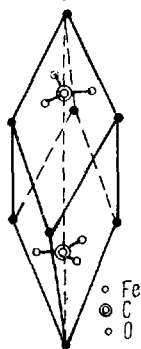


Рис. 77. Кристаллическое строение FeCO_3 .

Хлориды, как и некоторые другие соли, обнаруживают при температуре ниже Θ явления, называемые метамagnetизмом. Намагниченность этих веществ зависит от напряженности магнитного поля H в сильных магнитных полях (рис. 79). При перемagnetизации обнаруживаются петли гистерезиса, т. е. наличие остаточной намагниченности. Эти явления одно время ошибочно рассматривались как своего рода зачатки ферромагнетизма. В действительности все эти многочисленные и весьма сложные явления объясняются, повидимому, тем, что сильное магнитное поле разрывает в этих веществах одни межатомные связи и способствуют образованию новых временных связей. Этим, вероятно, объясняется наблюдаемое Г. А. Милютиним и С. С. Шалытом [197] смещение аномалии теплоемкости и максимума восприимчивости к более низким температурам при воздействии сильного магнитного поля. Вопрос этот еще очень слабо изучен.

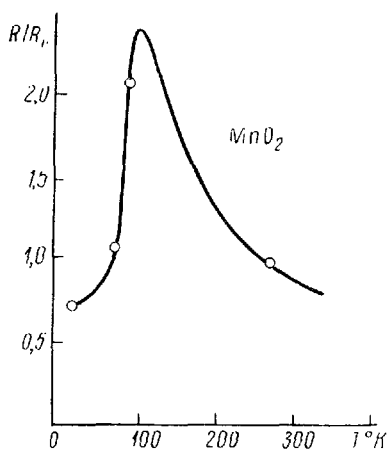


Рис. 78. Электросопротивление MnO_2 в зависимости от температуры.

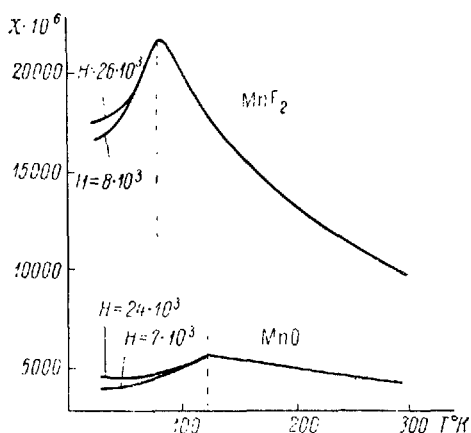


Рис. 79. Антиферромагнетизм и магнетизм.

Недавно Неэль [421] привел ряд аргументов в пользу того, что в природных кристаллах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наряду с антиферромагнетизмом имеется очень небольшой, как он его называет, „паразитный“ ферро-

магнетизм. По данным Потенэ [422] „паразитный“ ферромагнетизм в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается в направлении, параллельном намагниченности одной из подрешеток антиферромагнетика. Повидимому, это означает, что намагниченности подрешеток не в точности равны, и компенсация оказывается неполной. Неэль полагает, что это явление обусловлено дефектами решетки, так как либо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вообще не соответствует строгому стехиометрическому составу, либо в нем имеются локальные флюктуации состава. Такое объяснение представляется нам правдоподобным, тем более, что речь идет о природных кристаллах. Эти факты показывают, что детальное изучение скомпенсированного антиферромагнетизма может служить дополнительным методом для исследования дефектов в решетках некоторых кристаллов, поскольку антиферромагнетизм должен быть структурно чувствительным явлением.

§ 4. Простые соединения переходных элементов с неполярной связью

Рассматривая ионные кристаллы с сильным взаимодействием между ионами, мы пришли к заключению, что наблюдаемое в этих веществах явление „антиферромагнетизма“ можно рассматривать как начало образования неполярных связей в ионном соединении. Характерной особенностью антиферромагнетиков является поэтому постепенное возникновение с понижением температуры межатомных антипараллельных связей. Можно заранее предвидеть, что кривая зависимости χ от T будет иметь тем более размытый максимум, чем выше Θ . В пределе, когда связь является настолько прочной, что Θ лежит при очень высоких температурах, ориентационный парамагнетизм при обычных и низких температурах может оказаться ничтожно малым. В таком случае тело должно обнаруживать либо диамагнетизм, либо поляризационный парамагнетизм. Расчет показывает, что поляризационный парамагнетизм должен быть особенно большим в том случае, когда нормальное состояние атомов, входящих в неполярное соединение, не является S -состоянием [1].

Такого рода независимую от температуры парамагнитную восприимчивость обнаруживают многие простые соединения переходных элементов.

Характерным примером подобного соединения может служить Fe_2Cl_6 в парообразном состоянии [198], которое существует в интервале температур примерно от 600 до 700° (рис. 80). В этом соединении две молекулы FeCl_3 связаны, повидимому, неполярной связью, приводящей к компенсации моментов, так что независимость от температуры парамагнитной восприимчивости Fe_2Cl_6 определяется лишь $\chi_{\text{пара. пол.}}$. Напротив, кристаллическое и парообразное FeCl_3 следует закону Кюри, что свидетельствует о ионном характере этого соединения. В табл. 45 приведены примеры соединений переходных

элементов в твердом состоянии, обнаруживающих независимый от температуры парамагнетизм.

Таблица 45

Соединения, обнаруживающие независимый от температуры парамагнетизм

Соединение	$\chi \cdot 10^6$ [196]	$\chi_{\text{диа. выч.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{пара. пол.}} \cdot 10^6$	Соединение	$\chi \cdot 10^6$ [196]	$\chi_{\text{диа. выч.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{пара. пол.}} \cdot 10^6$
TiO ₂	15	35	50	VO ₃ NH ₄	47	78	125
TiCl ₄	26	130	156	VO ₃ Na	42	50	92
V ₂ O ₅	44	72	116	CrO ₃	60	35	95
MoO ₃	17	53	70	K ₂ Cr ₂ O ₇	63	—	—
MoO ₂ Cl ₂	22	98	120	KMnO ₄	57	—	—
MoF ₆	10	73	83	UF ₆	80	70	150
WCl ₆	40	130	170	CeO ₂	30	84	114
Re ₂ O ₇	90	—	—	YbCl ₂	145	—	—
ReO ₄ K	8	—	—				

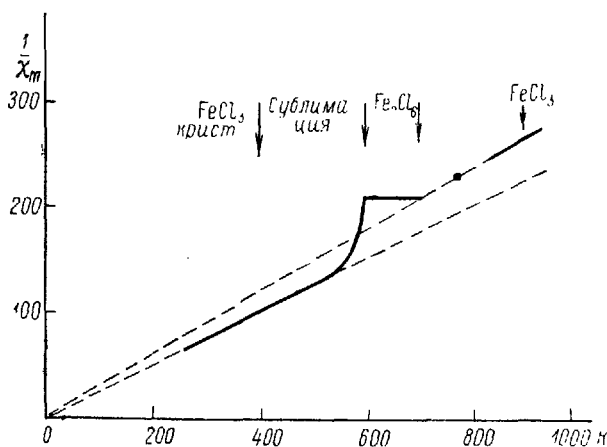


Рис. 80. Зависимость магнитной восприимчивости FeCl₃ от температуры.

К сожалению, теория поляризационного парамагнетизма еще слишком недостаточно разработана, чтобы мы могли подвергнуть эти опытные данные глубокому анализу.

Необходимо иметь в виду, что наблюдаемая в этих веществах восприимчивость:

$$\chi = \chi_{\text{диа. проц}} + \chi_{\text{диа. пол.}}$$

Если грубо приближенно подсчитать $\chi_{\text{диа}}$ из диамагнетизма соответствующих ионов, то для $\chi_{\text{диа. пол.}}$ получаются значения, приведенные в последней графе табл. 45. Эти цифры не претендуют на точность, но они показывают порядок величины $\chi_{\text{диа. пол.}}$ в рассматриваемых соединениях. Столь большой поляризационный парамагнетизм свидетельствует, повидимому, о том, что эти соли нельзя считать обычными ионными солями. Взаимная деформация электронных оболочек здесь, очевидно, уже настолько велика, что орбиты соседних ионов перекрываются, т. е. образуют неполярные связи. Если бы в этих солях атомы металлов, кислорода и галогенов существовали в виде ионов Ti^{+++} , V^{++++} , Mo^{+++++} , W^{+++++} , Re^{+++++} , Cr^{+++++} , U^{+++++} , Ce^{++++} , O^{--} , Cl^- , F^- и т. д., имеющих строго замкнутую электронную структуру и почти шаровую симметрию, то, очевидно, поляризационный парамагнетизм был бы незначителен и соли эти были бы диамагнитны.

Однако существуют диамагнитные соединения, у которых под суммарным диамагнетизмом скрывается значительный поляризационный парамагнетизм.

Наряду с солями, отчетливо обнаруживающими независимый от температуры поляризационный парамагнетизм, имеется немало солей переходных элементов, у которых восприимчивость может быть представлена [196] в виде

$$\chi = a + \frac{C}{T + \theta'}.$$

Так, например, Кабрера [199] находит для a следующие значения (табл. 46).

Т а б л и ц а 46

Значения члена a

Соединение	$a \cdot 10^6$	Соединение	$a \cdot 10^6$
Pr_2O_3	80	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	810
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	160	$\text{Eu}(\text{SO}_4)_3$	1112
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	460	Eu_2O_3	840
Nd_2O_3	350	NiSO_4	425

Фактически a представляет собою сумму двух членов:

$$a = \chi_{\text{диа. проц}} + \chi_{\text{диа. пол.}}$$

Если учесть это обстоятельство и ввести соответствующие поправки

на диамагнетизм, то $\chi_{\text{пара}}$ в. пол. оказывается примерно равным

$$\text{для } \text{PrO}_2 \sim 130 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{для } \text{Nd}_2\text{O}_3 \sim 420 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{для } \text{NiSO}_4 \sim 450 \cdot 10^{-6}.$$

Поправки на диамагнетизм здесь сравнительно невелики. Наличие значительного поляризационного парамагнетизма, накладывающегося на закон Кюри—Вейсса, свидетельствует о том, что связь между соответствующими атомами не является ионной, а осложняется ковалентным взаимодействием.

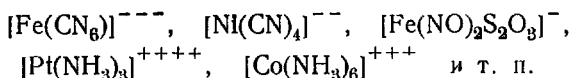
Следует подчеркнуть, что это рассуждение остается справедливым и тогда, когда закон Кюри—Вейсса можно представить в виде:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta'} = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots,$$

ибо это разложение не содержит членов, независимых от температуры. Иными словами, независимо от физического смысла постоянной Θ' , наличие положительного члена a свидетельствует об отклонении связи от чисто ионного типа. Химическая связь в данном случае носит промежуточный характер.

§ 5. Комплексные соединения переходных элементов

Имеется большое число соединений, в которых атомы переходных элементов входят в состав сложных ионов-комплексов, например



Для этих неполярных комплексов характерна неполярная связь атомов, входящих в их состав. Таким образом, комплексный ион представляет собою заряженную неполярную молекулу.

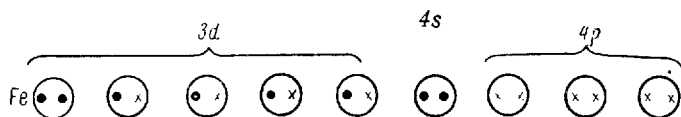
Существуют также комплексные соединения, в которых атом переходного элемента совместно с органическими или неорганическими радикалами образует неполярную нейтральную молекулу, например, карбонилы: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и т. д.

Чтобы разобраться в магнитных свойствах комплексных соединений, рассмотрим несколько примеров. Распределение электронов по орбитам в нейтральном атоме Fe представляется в следующем виде:



При присоединении к атому железа 5 групп >C=O , каждая группа выделяет, очевидно, по два электрона, т. е. всего 10 элек-

тронов, для связывания с атомом железа. В результате образуются связи, которые можно схематически изобразить так:



где крестиками обозначены электроны, выделенные группами >C=O . При таких условиях в атоме железа уже не остается неспаренных электронов, и магнитный момент его оказывается равным нулю. Соединение Fe(CO)_5 действительно диамагнитно, причем его молярная восприимчивость равна $\chi_m = -78 \cdot 10^{-6}$. Интересно отметить, что поляризационный парамагнетизм здесь, повидимому, совершенно незначителен.

В том же направлении можно объяснить магнитные свойства ионов $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ в соединениях $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ и $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

Действительно, в ионе $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ атом Fe имеет ту же структуру, что и в ранее рассмотренном пентакарбониле Fe(CO)_5 , поскольку, кроме шести электронов от шести групп $\text{—C}\equiv\text{N}$, в комплексе фигурируют еще четыре электрона, оторвавшихся от четырех атомов K. Таким образом, $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ должен быть лишены момента и обнаруживает диамагнетизм.

Напротив, в комплексном ионе $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ у атома Fe остается один неспаренный спин. Поэтому соединение $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ парамагнитно. Оно обладает моментом $p_{\text{эфф}}$, равным 2,3. Для чисто спинового момента следовало бы ожидать значения 1,73. Не всегда в результате образования межатомных связей магнитный момент падает до нуля, и тогда вплоть до низких температур сохраняется и зависимость типа Кюри—Вейсса.

Интересно отметить, что соединение $\text{K}_3\text{Mn(CN)}_6$ обнаруживает эффективный момент от 2,95 до 3,61 M_B . По аналогии с ионом $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ следовало бы ожидать для иона $[\text{Mn(CN)}_6]^{3-}$ наличия двух неспаренных электронов и $p_{\text{эфф}} = 2,83$, если только парамагнетизм обусловлен чисто спиновым моментом.

Наряду с комплексными соединениями, содержащими один атом переходного элемента, встречаются также весьма сложные соединения, содержащие по несколько таких атомов. В этих соединениях существенную роль играет взаимодействие атомов-носителей момента друг с другом. Так, например, в карбониле $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ моменты атомов Fe взаимно компенсируются, и соединение оказывается диамагнитным. В сложных молекулах, содержащих несколько парамагнитных ионов, $p_{\text{эфф}}$ при низких температурах соответствует антиферро-

магнитной ориентации атомов. С повышением температуры эта ориентация разрушается.

Так, например, молекулы $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_3$ при низких температурах (ниже 20°K) обнаруживают $p_{\text{эфф}} = 1,2$ (на 1 молекулу), при высоких температурах $p_{\text{эфф}} = 5,19$. В обоих состояниях это вещество следует закону Кюри—Вейсса, но при низких температурах $\Theta' = -2^\circ$, при высоких $\Theta' = -443^\circ$.

Точно такие же особенности обнаруживают $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{ClO}_4) + \text{H}_2\text{O}$, у которых с повышением температуры $p_{\text{эфф}}$ (на 1 молекулу) возрастает с 1,26 до 5,5, а Θ' меняется с $-6,5$ до -572° .

Весьма важной является найденная Паулингом $^{[147]}$ зависимость между характером неполярных связей и геометрической структурой комплекса. Если ковалентные связи образованы одной s -, двумя p - и одной d -орбитами (sp^2d -связь), то эти связи должны располагаться на плоскости в виде диагоналей квадрата.

Если ковалентные связи образованы одной s -орбитой, тремя и более p - и d -орбитами (sp^3d^3 -связь), то структура должна быть тетраэдрической. Если ковалентные связи образованы одной s -, тремя p - и двумя d -орбитами (sp^3d^2 -связь), то структура должна быть октаэдрической. Это правило отчетливо проявляется в комплексах типа $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Атом Ni имеет следующую электронную структуру:



Для образования связей остаются одна $3d$ -орбита и три $4p$ -орбиты. В результате этого образуются dp^3 -связи, осуществляемые четырьмя парами электронов, направленными по диагоналям квадрата. При этом момент атома никеля становится равным нулю, а соединение является диамагнитным. Опыт показывает, что все квадратные комплексы никеля диамагнитны.

Таковы в общих чертах свойства комплексных соединений. Число таких соединений чрезвычайно велико. Подробный обзор их магнитных свойств дан Селвудом $^{[91]}$ и Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной $^{[404]}$. Интересные результаты о строении комплексных соединений получены Я. К. Сыркиным и В. И. Беловой $^{[443-445]}$ на основании магнитных исследований.

ГЛАВА V

СЛАБОМАГНИТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ

§ 1. Металлы, не содержащие атомов переходных элементов

а) Обычные температуры. Металл можно в первом приближении рассматривать как совокупность ионов, погруженных в электронный газ или в электронную жидкость. Металлы, рассматриваемые нами в настоящем параграфе, отличаются той особенностью, что их ионы, как правило, либо подобны атомам благородных газов, либо имеют иную, но безусловно замкнутую структуру электронных оболочек и поэтому лишены магнитного момента.

К таким металлам относятся:

Li, Na, K, Rb, Cs, [Fr]*), Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, [Ra], Al, Ga, In, Tl, $\frac{1}{2}$ -Sn белое, Pb, As, Sb, Bi, Te, [Po].

Все эти металлы либо диамагнитны, либо слабо парамагнитны. Отличительной их особенностью является крайне слабая зависимость восприимчивости от температуры.

Рассматривая восприимчивость этих металлов χ_m приближенно как сумму восприимчивостей ионов $\chi_{\text{ион}}$ и электронов $\chi_{\text{э}}$, т. е. полагая $\chi_m = \chi_{\text{ион}} + \chi_{\text{э}}$, можем определить $\chi_{\text{э}}$, если $\chi_{\text{ион}}$ нам известна.

Следует, однако, заметить, что магнитная восприимчивость иона в металле не может быть определена с большой точностью. Мы уже указывали, что из ионных соединений $\chi_{\text{ион}}$ определяется с точностью, не превосходящей $\pm 10\%$. В случае ионов в поливалентных металлах остается к тому же неизвестным, какой валентности ион фигурирует в металле, т. е. какое число электронов на атом является „свободными“. Поэтому вычисления $\chi_{\text{э}}$ по указанному способу должны рассматриваться как грубо приближенные.

В принципе имеются некоторые возможности непосредственного измерения магнитной восприимчивости $\chi_{\text{э}}$ в металле. Эти возмож-

*) Названия, заключенные в скобки, относятся к металлам, о магнитных свойствах которых сведений нет.

ности заслуживают внимания, хотя их осуществление связано с рядом оговорок и трудностей. Рассмотрим эти возможные методы.

I метод. *Метод измерения магнитной восприимчивости электронного газа.* В принципе можно себе представить применение к электронному газу в металлах метода измерения магнитной восприимчивости, аналогичного методу Лерера для обычных газов (см. разд. III, гл. I, § 5).

Допустим, что восприимчивость χ_m несколько меняется с температурой и что нами предварительно измерена ее температурная зависимость. Если данный металл

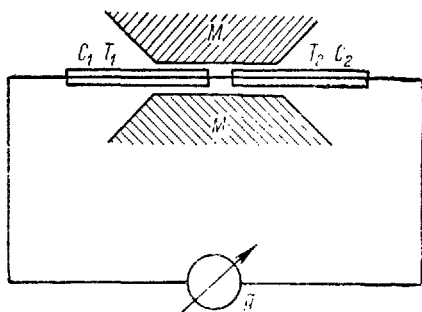


Рис. 81. Принципиальная схема применения метода температурного градиента для измерения магнитной восприимчивости электронного газа в металлах.

не является переходным, то $\chi_{\text{ион}}$ в принципе не должна зависеть от температуры и, следовательно, весь температурный ход χ_m можно отнести за счет изменений χ_s . Теперь представим себе следующую принципиальную схему опыта (рис. 81). Проволока из исследуемого металла проходит между полюсами электромагнита ММ и замкнута на гальванометр g . Часть проволоки расположена внутри нагревателей C_1 и C_2 . Таким образом два соседних участка проволоки поддерживаются при температурах T_1 и T_2 . Электронная восприимчивость при температурах T_1 и T_2

равна соответственно χ_{sT_1} и χ_{sT_2} . Если на 1 см^3 металла приходится n электронов, то средняя восприимчивость, рассчитанная на один электрон, равна $\frac{\chi_{sT_1}}{n}$ и $\frac{\chi_{sT_2}}{n}$.

В поле H средняя энергия на электрон соответственно равна $\frac{\chi_{sT_1} H^2}{2n}$ и $\frac{\chi_{sT_2} H^2}{2n}$.

Вследствие этого в проволоке возникает непрерывный ток, э. д. с. которого равна

$$E = \frac{(\chi_{sT_1} - \chi_{sT_2}) H^2}{2ne},$$

где e — заряд электрона.

Итак, этот метод может позволить измерять восприимчивость электронного газа в металле, если χ_m зависит от температуры, а $\chi_m = f(T)$ и n известны. Однако в нашем выводе мы пренебрегли одним весьма существенным обстоятельством, имеющим большое значение для электронного газа. Длина свободного пробега электронов в кристалле зависит от направления. Поэтому магнитное поле

влияет на длину свободного пробега электронов в металле. Таким образом E фактически должна зависеть от воздействия поля H не только на потенциальную энергию электронов, но и на их длину пробега в металлах. Следовательно, для измерения γ_s этим способом необходимо учесть и исключить влияние магнитного поля на длину свободного пробега, что, в принципе, возможно.

Описанный выше эффект появления продольной разности потенциалов в неравномерно нагретом металле под действием магнитного поля можно рассматривать как появление термоэлектродвижущей силы между намагниченным и ненамагниченным металлом.

II метод. *Резонансный метод определения парамагнитной восприимчивости электронов металла.* Принцип этого метода заключается в применении к металлам метода, предложенного Я. Г. Дорфманом [10] для измерения магнитных свойств ядер (см. разд. II, гл. III, § 1).

Представим себе, что тонкая металлическая пластинка или металлический порошок подвергаются одновременному воздействию постоянного магнитного поля H_0 и перпендикулярного к нему высокочастотного поля резонансной частоты

$$\gamma_{\text{рез}} = \frac{gM_B H_0}{h}.$$

В этом случае, вследствие парамагнитного резонанса, проекция спинового момента электронов на направление поля H_0 равна нулю. Пусть восприимчивость металла

$$\chi = \chi_s + \chi_{\text{ион}},$$

причем

$$\chi_s = \chi_{s, \text{пара}} + \chi_{s, \text{диа}},$$

тогда при отсутствии высокочастотного поля намагниченность образца в поле H_0 равна:

$$\sigma'_{\text{мет}} = \chi_m H_0 = (\chi_{\text{ион}} + \chi_{s, \text{пара}} + \chi_{s, \text{диа}}) H_0 = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{s, \text{пара}} + \sigma_{s, \text{диа}}.$$

При наложении слабого высокочастотного поля H , резонансной частоты $\gamma_{\text{рез}}$

$$\sigma''_{\text{мет}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{s, \text{диа}},$$

ибо в этих условиях $\sigma_{s, \text{пара}} = 0$.

Сравнивая между собою $\sigma'_{\text{мет}}$ и $\sigma''_{\text{мет}}$, находим

$$\sigma'_{\text{мет}} - \sigma''_{\text{мет}} = \chi_{s, \text{пара}} H_0.$$

III метод. *Определение диамагнитной восприимчивости электронов в металлах из зависимости парамагнитного резонанса*

от напряженности поля [204]. Из опытов по изучению парамагнитного резонанса электронов в металлах определяется комплексная магнитная восприимчивость

$$\chi_{\text{э. компл}} = \chi'_{\text{э}} + i\chi''_{\text{э}},$$

где $\chi'_{\text{э}}$ — высокочастотная восприимчивость, а $\chi''_{\text{э}}$ — коэффициент поглощения.

С. А. Альтшулер показал [204], что из зависимости $\chi'_{\text{э}}$ и $\chi''_{\text{э}}$ от напряженности поля H_c может быть рассчитана диамагнитная восприимчивость „электронного газа“ $\chi_{\text{э. диа}}$.

IV метод. *Определение парамагнитной восприимчивости $\chi_{\text{э. пара}}$ электронов из площади резонансного пика при парамагнитном резонансе.* Согласно теории Кронига — Крамерса [405]:

$$\chi_{\text{э. пара}} = \frac{2\gamma}{\pi\omega} \int_0^{\infty} \chi''_{\text{э}} dH,$$

где ω — круговая частота переменного поля, $\chi''_{\text{э}}$ — коэффициент поглощения. Основной трудностью этого метода является необходимость измерения абсолютного значения коэффициента поглощения $\chi''_{\text{э}}$. Этот метод был недавно осуществлен Шумахером, Карвером и Слехтером [395] на металлическом литии. Для преодоления указанного затруднения авторы сравнивали интенсивность парамагнитного резонанса электронов лития с интенсивностью ядерного резонанса ядер Li^7 на том же самом образце и при той же частоте радиочастотного поля (17 мгц). Для этой цели изменялась только напряженность постоянного внешнего поля, которая составляла 6 э для ядер лития и 10 000 э — для его электронов проводимости.

Таким образом, можно полагать, что I метод позволяет определить суммарную $\chi_{\text{э}} = \chi_{\text{э. пара}} + \chi_{\text{э. диа}}$, II и IV методы — $\chi_{\text{э. пара}}$, а III метод — $\chi_{\text{э. диа}}$. До сих пор из этих четырех возможных в принципе методов осуществлен только IV метод и всего лишь на одном металле — литии. К результатам этого измерения обратимся ниже.

При рассмотрении свойств металлов мы ограничимся чисто расчетным методом $\chi_{\text{э}} = \chi_m - \chi_{\text{ион}}$, который, хотя и является грубо приближенным, все же за отсутствием чего-либо лучшего, может пролить некоторый свет на природу электронов в металлах. Как известно, этот метод позволил впервые обнаружить парамагнетизм электронов проводимости [33].

Итак, остановимся прежде всего на металлах первого столбца периодической системы (табл. 47).

Шумахер, Карвер и Слехтер [395] получили из опыта по методу IV для лития (на 1 моль металла)

$$\chi_{\text{э. пара}} = (24,2 \pm 3,6) \cdot 10^{-6}.$$

Таблица 47

**Магнитная восприимчивость металлов первого столбца
периодической системы (при 20° С)**

Металл	$+\chi_m \cdot 10^6$ [92]	Предпола- гаемый по	$-\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$	$+\chi_a = (\chi_m - \chi_{\text{ион}}) \cdot 10^6$
Li	от 18 [396] до 25,2 [397]	Li ⁺	1	от 17 до 24,2
Na	15,6	Na ⁺	6,5	~ 22,1
K	21,5	K ⁺	14	~ 35,1
Rb	19,2	Rb ⁺	23	~ 42,2
Cs	29,9	Cs ⁺	36	~ 65,9
Cu	5,4	Cu ⁺	18	~ 12,6
Ag	— 21,56	Ag ⁺	34	~ 12,44
Au	— 29,59	Au ⁺	40	~ 10,4

Заметим, что из теории совершенно свободных электронов (Паули) получается значение $\chi_a = 14 \cdot 10^{-6}$, т. е. значительно меньше измеренного [395], а по теории Д. Пайнса [404], учитывающей электростатическое взаимодействие электронов, $\chi_a = 22,6 \cdot 10^{-6}$ в согласии с измеренным.

Согласно простейшей теории восприимчивости электронного газа (на 1 см³)

$$\chi_a = \frac{8mM_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n^{1/3} = AN^{1/3},$$

где

$$A = \frac{8mM_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}$$

и n — число электронов в единице объема. Но для одновалентного металла, имеющего один электрон на атом,

$$\chi_a = \frac{AN^{1/3}}{V^{1/3}},$$

где N — число Авогадро, V — атомный объем. Молярная восприимчивость

$$\chi_a = \chi_a V = AN^{1/3} V^{2/3},$$

откуда следует, что

$$\frac{\chi_a}{V^{2/3}} = AN^{1/3} = \text{const.}$$

Таблица 48

Значение $\frac{\chi_0}{V^{1/3}}$ металлов
первой группы

Металл	$\frac{\chi_0}{V^{1/3}} \cdot 10^6$ эксп.
Li	от 3,6 до 5,4
Na	2,7
K	2,84
Rb	2,95
Cs	3,85
Cu	3,3
Ag	2,64
Au	2,25

В табл. 48 приведены экспериментальные значения отношения $\left| \frac{\chi_0}{V^{1/3}} \right|$.

Они колеблются в довольно узких пределах. Только у Li наблюдается сильно повышенное значение этой величины, но наибольшее ее значение (5,4) следует из данных работы [39.] и, как мы указывали, вызывает сомнения.

Хотя это отношение у металлов I группы остается почти постоянным, однако его численная величина значительно больше теоретической. Теоретическое

$$\frac{\chi_0}{V^{1/3}} = AN^{1/3} = \frac{8mM_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} N^{1/3} = 1,34 \cdot 10^{-6}.$$

Расхождение между теорией, основанной на модели свободных электронов, и опытными данными для щелочных металлов весьма велико; оно может быть устранено, если учесть взаимодействие электронов с решеткой.

Как известно, взаимодействие между электронами проводимости и решеткой металла принято учитывать посредством замены истинного значения массы электрона m его „эффективной“ массой m^* . В этом случае магнитная восприимчивость электронов металла выражается формулой (1.77):

$$\chi_0 = \chi_0 \text{ паг. а.} + \chi_0 \text{ диа} = 4 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} m}{h^2} \left[\frac{3}{\left(\frac{m}{m^*} \right)} - \left(\frac{m}{m^*} \right) \right].$$

Отношение (m/m^*) может быть найдено из измеренных значений оптических констант металла. Весьма прецизионные данные имеются, повидимому, для калия и натрия. Оказывается [202], что у калия

$$\frac{m}{m^*} = 0,7,$$

откуда получают следующие значения $\chi_0 \cdot 10^6$, сопоставленные с опытными данными и с вычисленными ранее:

экспериментальное (табл. 47) . .	+ 35,5
вычисленное по формуле (1.77) . .	+ 31,0
вычисленное по модели свободных электронов	+ 17,1

Для натрия из оптических констант $\frac{m}{m^*} \cong 1$, что приводит к слишком низкому значению χ_0 .

Из сравнения теоретических и опытных данных для χ_s посредством (I.77) у K, Na, Rb и Cs следует, что $\frac{m}{m^*} < 1$ у всех этих металлов.

Обратимся теперь к металлам второго столбца периодической системы (табл. 49).

Таблица 49

Магнитная восприимчивость металлов второй группы [92]

Все данные относятся к комнатной температуре

Металлы	$\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$	$+\chi_s \cdot 10^6$
Be	— 9	Be ⁺⁺	~ 0,4	~ —9,4
Mg	+ 6	Mg ⁺⁺	~ 2,9	~ 8,9
Ca	+44	Ca ⁺⁺	~ 10,4	~ 54,4
Sr	+92	Sr ⁺⁺	~ 20	~ 112
Ba	+20	Ba ⁺⁺	~ 31,6	~ 5,16
Zn	— 10,26	Zn ⁺⁺	~ 12,8	~ 3,06
Cd	— 19,6	Cd ⁺⁺	~ 27	~ 7,4
Hg	— 33,3	Hg ⁺⁺	~ 40,6	~ 6,8

Бериллий является резким исключением среди металлов этой группы, обнаруживая большой диамагнетизм. Впрочем, приведенное значение восприимчивости бериллия, заимствованное из работы [226] 1912 г., нуждается в опытной проверке.

Из электронной теории металлов следовало бы ожидать, что щелочноземельные металлы должны обладать большой диамагнитной восприимчивостью, так как они имеют почти заполненные энергетические полосы. У Mg, Ca, Sr, Ba электронный парамагнетизм оказывается выше, чем можно было ожидать из теории, а у Be, Zn, Cd, Hg обнаруживается, наоборот, резко пониженный электронный парамагнетизм.

Отношение $\frac{\chi_s}{V^{2/3}} \cdot 10^6$ для Mg = 1,54, для Ca = 6,5 и для Sr = 10.

Учитывая, что у металлов второй группы на один атом приходится два электрона, следовало ожидать, что отношение $\frac{\chi_s}{V^{2/3}}$ для этих металлов равно

$$10^{-6} \cdot 1,34 \cdot (2)^{1/3} = 1,67 \cdot 10^{-6}.$$

Опытные данные показывают, таким образом, что электроны у Mg находятся в условиях, очень близких к условиям газа свободных электронов. Остальные металлы этой группы весьма далеки от простой модели газа.

Обратимся теперь к третьей группе металлов, восприимчивость которых приведена в табл. 50.

Таблица 50

Магнитная восприимчивость металлов третьей группы при 20° С [92]

	$+\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$	$+\chi_s \cdot 10^6$	$\frac{\chi_s}{\sqrt{V_{\text{ат}}}} \cdot 10^6$ эксп.
Al	16,7	Al^{+++}	2,5	19,2	4,14
In	— 12,6	In^{+++}	32,0	21,4	3,45
α -Tl	— 44,0	Tl^{+++}	48	1,0	0,61

Эти данные показывают, что в металлическом таллии (α -модификация, устойчивая при нормальных температурах) электроны проводимости обнаруживают аномально малый парамагнетизм.

При вычислении электронной восприимчивости для металлов третьей группы мы полагали, что атомы этих металлов фигурируют в виде ионов Al^{+++} , In^{+++} и Tl^{+++} . Быть может, это предположение неприменимо к таллию. Совершенно ясно, что вопрос этот требует специального исследования.

Рассмотрение элементов четвертой группы оказывается еще более трудным, поскольку неизвестно, какие ионы фигурируют в металлах Sn и Pb (табл. 51).

Таблица 51

Магнитная восприимчивость олова и свинца

Металл	$\chi_m \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$	$+\chi_s \cdot 10^6$
β -Sn белое (твердое)	+ 4,4	— 28 (Sn^{++++})	+ 32,4
β -Sn белое (жидкое)	— 4,75	— 28 (Sn^{++++})	+ 23,75
Pb (твердый)	— 24,86	— 42 (Pb^{++++})	+ 18,86

В белом олове наблюдается изменение знака суммарной восприимчивости χ_m при плавлении. Последний столбец табл. 51 свидетельствует как будто о том, что причиной этого изменения знака χ_m служит уменьшение χ_s при переходе металла в жидкое состояние.

Серое олово α -Sn, являющееся полупроводником, мы рассмотрим в § 2.

Особое место занимает среди металлов четвертой группы графит. В чистом виде он обнаруживает положительный температурный коэффициент электросопротивления, свойственный металлам, т. е. чистый графит подобен металлам.

Отличительной особенностью магнетизма кристаллического графита является его огромная диамагнитная анизотропия:

$$\chi_{\parallel} = -26,4 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_{\perp} = -155 \cdot 10^{-6}.$$

П. С. Эренфест впервые обратил внимание на это обстоятельство и объяснял его тем, что электроны проводимости циркулируют по базису гексагональной призмы графитового кристалла на замкнутых орбитах, охватывающих кольцо из шести атомов. Как мы указывали выше, примерно аналогично объясняется огромная диамагнитная анизотропия бензольного кольца и других ароматических производных.

Электронная теория магнитных свойств кристаллов графита была подробно рассмотрена Смолуховским [205], который показал, что экспериментальные данные согласуются с гипотезой Эренфеста.

Обращаясь к пятой и шестой группам элементов, мы встречаемся с As, Sb и Bi, которые находятся на рубеже между металлами и полупроводниками:

	As	Sb	Bi
χ_m	— 55	— 107	— 285

Диамагнитная восприимчивость металлической сурьмы примерно равна восприимчивости нейтрального атома Sb. У мышьяка электроны проводимости обладают избытком парамагнетизма; напротив, восприимчивость Bi обнаруживает значительный избыточный диамагнетизм электронов. Учитывая, что в металлическом висмуте, вероятно, имеются ионы Bi^{+++} , диамагнетизм которых равен $\chi_{\text{ион}} \approx 70 \cdot 10^{-6}$, находим для $\chi_s \approx -215 \cdot 10^{-6}$.

С помощью приближенной формулы (1.77) для восприимчивости электронов из χ_s вычисляется для Bi отношение

$$\frac{m}{m^*} = 42.$$

Более строгая теория диамагнетизма Bi разработана Джонсом [206], который получил $\frac{m}{m^*} \approx 40$ для направления, перпендикулярного главной оси кристалла, и $\frac{m}{m^*} = 1$ для направления, параллельного главной оси.

Следует, однако, заметить, что столь малая эффективная масса ($\frac{m}{m^*} = 0,025$) вряд ли имеет физический смысл. Этот результат расчета вернее всего означает, что данная теория неприменима к висмуту. Повидимому, расчет диамагнетизма висмута следует вести на основе многоэлектронной (полярной) модели Шубина — Вонсовского [430].

б) Низкие температуры; эффект Де-Хааса — Ван-Альфена. В 1930 г. Де-Хаас и Ван-Альфен [207] открыли, что при низких температурах магнитная восприимчивость металлического монокристалла висмута зависит от напряженности магнитного поля.

В 1939 г. Б. Г. Лазарев, Н. М. Нахимович и Е. А. Парфенова [308] обнаружили этот эффект в монокристаллах цинка, который был подробно изучен сначала Маркусом [310], а затем Сидориакон и Робинзоном [311].

В 1950 г. Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев и Н. С. Руденко [312] предприняли фундаментальное исследование монокристаллов Be, Mg, Cd и In и обнаружили в них этот эффект, позднее они его нашли и в Sb. Шенберг [313] обнаружил аналогичное явление в Sn, Ga и C (графите). Не удалось пока его обнаружить в монокристаллах Al, Hg, Ti. Другие металлы пока не исследованы. Повидимому, эффект Де-Хааса — Ван-Альфена присущ большинству, а может быть и всем металлам при низких температурах.

В табл. 52, заимствованной из работы [313], приведены некоторые важнейшие характеристики тех металлов, у которых обнаружен эффект Де-Хааса — Ван-Альфена.

Таблица 52

Металлы, обнаруживающие эффект Де-Хааса — Ван-Альфена

Металл	Группа периодической системы	Тип кристаллической решетки	Дебайевская характеристическая температура θ °К	$\chi_m \cdot 10^6$ при $T=293^\circ \text{K}$	Температурная область существования эффекта °К
Be	II	Компактная гексагональная $c/a = 1,568$	1000	— 9	≤ 20
Mg	II	$c/a = 1,623$	290	6	$\leq 4,2$
Zn	II	$c/a = 1,856$	250	— 10,3	≤ 70
Cd	II	$c/a = 1,886$	172	— 19,6	≤ 2
Ga	III	Ромбическая с 8 атомами в элементарной ячейке	125	— 16,8	$\leq 4,2$
In	III	Грапещентрированная тетрагональная $c/a = 1,078$	100	— 12,4	≤ 2
C (графит)	IV	Гексагональная некомпактная $c/a = 2,767$	—	— 42	$\leq 4,2$
Sn	IV	Тетрагональная $c/a = 0,546$	260	4,4	$\leq 4,2$
Sb	V	Ромбическая	140	— 107	$\leq 4,2$
Bi	V	Ромбическая	100	— 285	< 50

Эффект характеризуется периодической зависимостью разности восприимчивостей ($\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$) от интенсивности магнитного поля (рис. 82—86 а и б), при этом наблюдается: 1) уменьшение периода

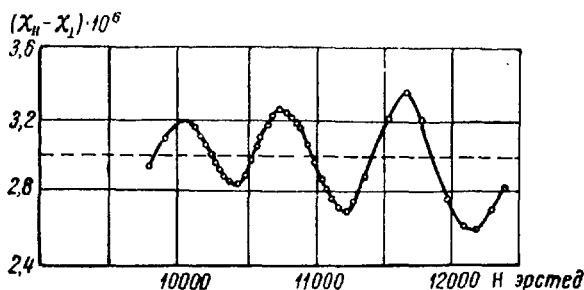


Рис. 82. Периодическое изменение $(\chi_{||} - \chi_{\perp})$ монокристалла бериллия в магнитном поле при $T = 14^\circ\text{K}$, $\varphi = 46^\circ 15'$.

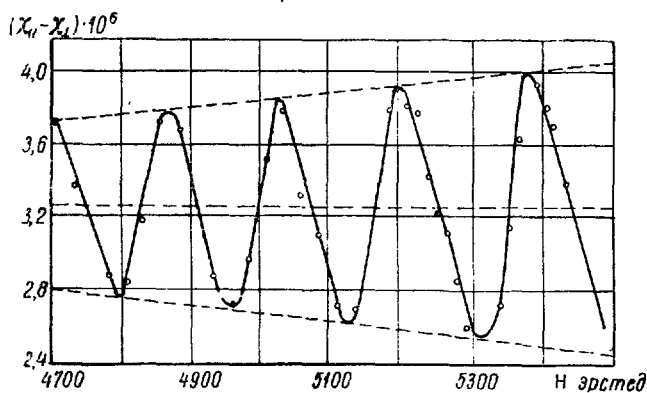


Рис. 83. Периодическое изменение $(\chi_{||} - \chi_{\perp})$ монокристалла бериллия в магнитном поле при $T = 4,2^\circ\text{K}$, $\varphi = 46^\circ 15'$.

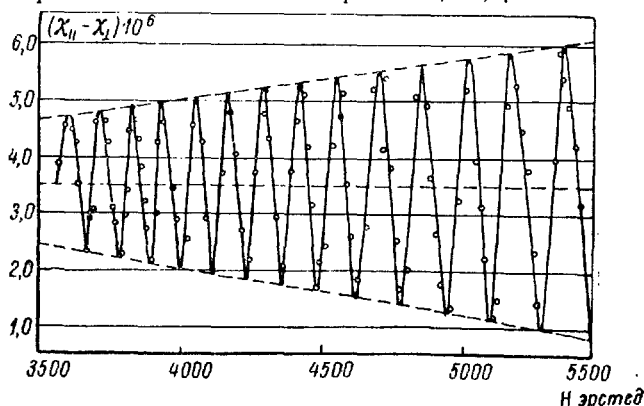


Рис. 84. Периодическое изменение $(\chi_{||} - \chi_{\perp})$ монокристалла бериллия в магнитном поле при $T = 1,98^\circ\text{K}$, $\varphi = 46^\circ 15'$.

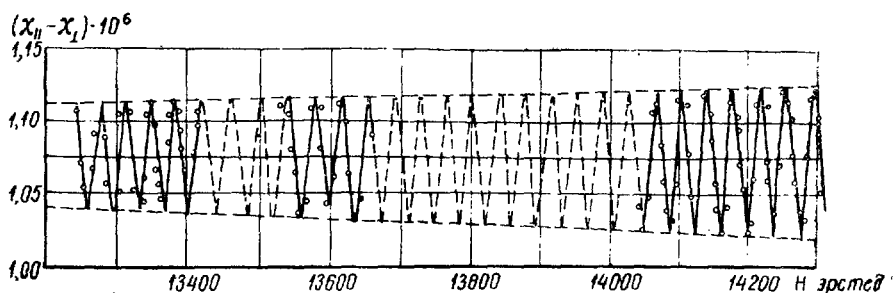


Рис. 85. Периодическое изменение $(\chi_{||} - \chi_{\perp})$ монокристалла кадмия в магнитном поле $T = 1,84^\circ \text{K}$, $\varphi = 83^\circ$.

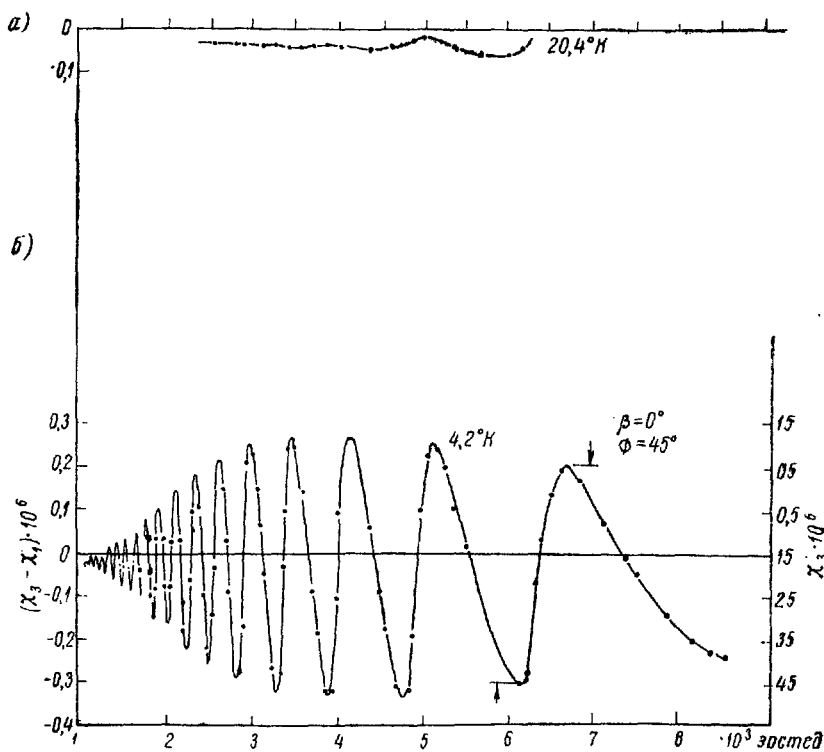


Рис. 86. Периодическое изменение $(\chi_{||} - \chi_{\perp})$ монокристаллов цинка в магнитном поле.

осцилляции и 2) увеличение ее амплитуды с понижением температуры. Иными словами, это — типичный низкотемпературный эффект.

Ю. Б. Румер показал^[214], что этот эффект может быть объяснен в общих чертах на основе простой (зомерфельдовской) модели электронного газа. Обозначим через ζ_{00} химический потенциал электронов в отсутствии поля, через T_0 — характеристическую температуру электронов $T_0 = \frac{\zeta_{00}}{k}$, через H_0 — характеристическое магнитное поле $H_0 = \frac{\zeta_{00}}{M_B}$. Поскольку H_0 очень велико, по сравнению с дей-

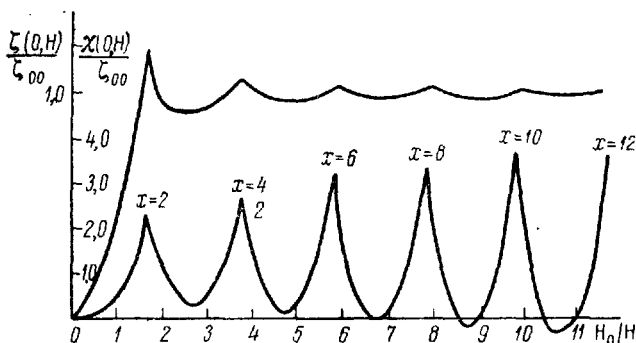


Рис. 87. Теоретическая зависимость химического потенциала и магнитной восприимчивости электронов металла от H_0 при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$.

$\chi = \chi(0, H) / \chi_{00}$ (1) — $\chi(0, H) / \chi_{00}$ (2) — $\zeta(0, H) / \zeta_{00}$ (Теория Ю. Б. Румера).

ствующим полем H , химический потенциал в присутствии поля H изменяется весьма мало, так что

$$\zeta_{0H} \approx \zeta_{00} = M_B H_0 \quad (\text{рис. 87}).$$

Период осцилляции ΔH восприимчивости оказывается связанным с H_0 и с действующим полем H следующим соотношением:

$$\frac{2H(H_0 + \Delta H)}{\Delta H} = H_0 = \text{const.} \quad (\text{III. 20})$$

В табл. 53 приведены значения H_0 , вычисленные с помощью этого соотношения.

Из табл. 53 видно, что $H_0 \approx \text{const}$ для каждого металла. Соотношение (III. 20) переходит при $H \ll H_0$ в

$$\Delta H = \frac{2H^2}{H_0}, \quad (\text{III. 21})$$

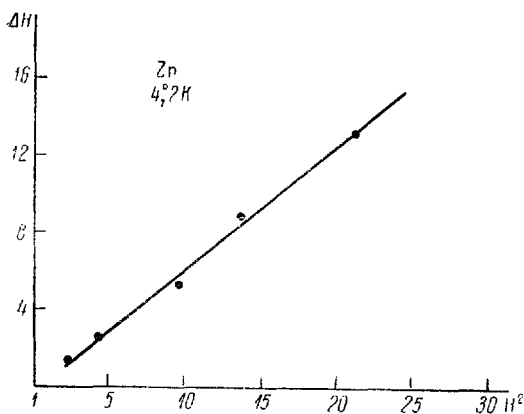
что также хорошо согласуется с опытными данными (см. зависимость ΔH от H^2 для Zn на рис. 88).

Таблица 53

Характеристическое магнитное поле у Be, Mg и Cd

Металл	Действующее поле H	Период осцилляции ΔH	$H_0 \cdot 10^6$ (вычисл.)
Be	5 000	180	0,28
	12 000	1000	0,31
Mg	10 000	140	1,43
	14 000	280	1,40
Cd	12 000	25	11,5
	14 000	40	9,8

К сожалению, до сих пор не удалось исследовать вопрос об эффекте Де-Хааса и Ван-Альфена на кристаллах щелочных металлов,

Рис. 88. Зависимость ΔH от H^2 для цинка при $4,2^\circ\text{K}$.

для которых модель свободных электронов ближе всего к истине. Г. Е. Зильберман [215] рассмотрел теорию анизотропии этого эффекта, исходя из модели свободных электронов.

Детальная теория наталкивается на ряд противоречий. Например, в то время как теория исходит из модели электронного газа Ферми, приложение ее к опытным данным приводит к выводу, что участвует в эффекте лишь ничтожное число

электронов. Далее, эффективные массы электронов также оказываются аномально малыми.

Можно полагать, что эффект существенно связан со взаимодействием электронов.

§ 2. Полупроводники, не содержащие атомов переходных элементов

К числу элементов, обнаруживающих свойства полупроводников, относятся: С (алмаз), Si, Ge, α -Sn (серое олово) (IV группа), черный Р (V группа) и S, Se и Te (VI группа). В отличие от металлических элементов магнитные свойства полупроводниковых элементов изуча-

лись до сих пор крайне несистематично. Что касается алмаза, то, как уже упоминалось (см. стр. 184), исследование его затрудняется неизбежным наличием примесей в естественных алмазах, о которых до сих пор могла идти речь. Нет еще достаточно надежных сведений и о магнитной восприимчивости кремния.

Наиболее подробно исследованы α -Sn и Ge. Серое олово изучалось Бушем и Моозером [436] на весьма чистых образцах (суммарное содержание примесей 0,007%). Результаты измерений восприимчивости χ (рассчитанной на 1 г) приведены на рис. 89. Экстраполируя кривую к 0°K , авторы находят для $\chi_{T=0} \cong -0,265 \cdot 10^{-6}$ (соответствующая молярная восприимчивость

$\chi_m \cong -31,5 \cdot 10^{-6}$). Как видно из рис. 89, диамагнетизм серого олова увеличивается с ростом температуры.

Полагая, что молярная восприимчивость

$$\chi_m = \chi_a + \chi_{\text{дыр}} + \chi_e,$$

где χ_a — восприимчивость атомов, $\chi_{\text{дыр}}$ — восприимчивость «дырок» и χ_e — восприимчивость свободных электронов, авторы считают χ_a независимой от температуры. Они находят из своих опытов, что

$$\chi' = \chi_{\text{дыр}} + \chi_e =$$

$$= \chi_m - \chi_a \sim e^{-\frac{\epsilon}{2kT}},$$

где $\epsilon \cong 0,1 \text{ эв}$ соответствует результатам исследований электропроводности.

Иную зависимость от температуры обнаруживает, по исследованиям Стивенса и Кроуфорда [393], германий. Хотя все исследованные этими авторами образцы Ge являются, подобно α -Sn, диамагнитными, однако у Ge наблюдается, в отличие от α -Sn, уменьшение диамагнетизма с ростом температуры (рис. 90). Концентрация электронов при комнатной температуре составляет у 1 — $7 \cdot 10^{17}$, у 2 — $1,0 \cdot 10^{18}$, у 5 — $1,3 \cdot 10^{14}$, а концентрация дырок у 3 — $5,4 \cdot 10^{17}$, у 4 — $2,1 \cdot 10^{17}$ на 1 см^3 (концентрации электронов и дырок измерялись по эффекту Холла). Повидимому, образец 5 содержит минимум примесей и обнаруживает в отличие от остальных, менее чистых образцов несколько иной характер температурного хода восприимчивости (вогнутость вниз). Экстраполируя кривую 5 к абсолютному нулю, мы получаем для молярной восприимчивости Ge при $T = 0^\circ \text{K}$

$$\chi_m \cong -7,8 \cdot 10^{-6}.$$

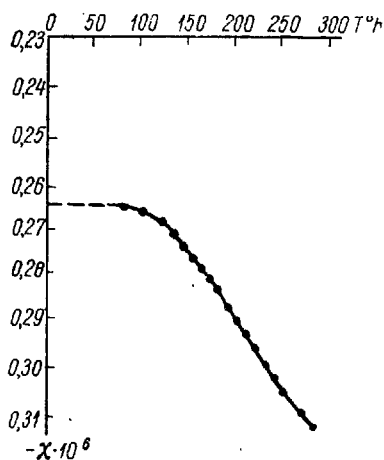


Рис. 89. Магнитная восприимчивость серого олова (α -Sn) в зависимости от температуры.

Авторы пытаются интерпретировать диамагнетизм германия по методу Буша и Моозера, но вынуждены для этого приписать уменьшение диамагнетизма с ростом температуры восприимчивости атомов Ge. Они пытаются обосновать эту гипотезу указанием на то, что все пять образцов обнаруживают при высоких температурах примерно

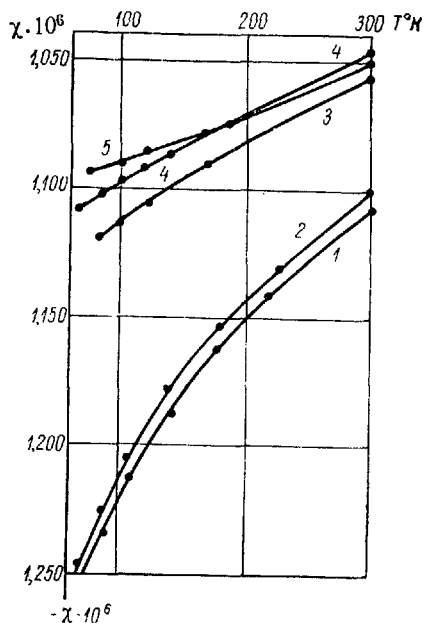


Рис. 90. Магнитная восприимчивость германия в зависимости от температуры.

Кривые 1 и 2 — образцы с высокой электронной проводимостью, 3 и 4 — образцы с высокой дырочной проводимостью, 5 — образцы с низкой электронной проводимостью.

вхождении атомов в решетку твердого тела, однако соотношение расщеплений ΔW у Ge и Sn, вероятно, приблизительно сохраняется.

Таким образом, отличие в температурном ходе атомной восприимчивости χ_a у Ge и α -Sn может быть, по нашему мнению, объяснено тем, что у Ge переход атомов в возбужденное состояние более вероятен, чем у α -Sn. Что касается той части восприимчивости, которая обусловлена действием свободных электронов и „дырок“

$$\chi' = \chi_{\text{дыр}} + \chi_{\text{эл}},$$

то Буш и Моозер пришли к выводу, что значения эффективных масс дырок и электронов серого олова должны заключаться в интервале:

$$\left(\frac{m^*}{m}\right)_{\text{дыр}} < 0,6 \quad \text{и} \quad 1 < \left(\frac{m^*}{m}\right)_{\text{эл}} < 10.$$

одинаковый ход спадания диамагнетизма, равный $\sim 2,5 \cdot 10^{-11}$ единиц восприимчивости на 1° .

Гипотезу Стивенса и Кроуфорда можно интерпретировать следующим образом. Поскольку нормальные состояния атомов α -Sn и Ge идентичны (3P_0) и соответствуют нулевому магнитному моменту, то решетки обоих веществ должны быть диамагнитны. Уменьшение суммарной диамагнитной восприимчивости Ge естественнее всего приписать возрастанию некоего парамагнетизма. Действительно, из спектров этих элементов известно, что, хотя нормальный триплетный уровень 3P_0 соответствует отсутствию магнитного момента, т. е. диамагнетизму, возбужденные уровни 3P_1 и 3P_2 соответствуют наличию момента, т. е. парамагнетизму. Полное расщепление $^3P_0 - ^3P_2$ у Ge равно $\Delta W = 0,2 \text{ эв}$, а у Sn оно равно $0,466 \text{ эв}$. Поэтому число возбужденных атомов должно возрастать с температурой у Ge значительно быстрее, чем у Sn. Атомные уровни, несомненно, смещаются при

Однако А. Г. Самойлович показал, что формула для χ' , вычисленная Бушем и Моозером, неправильна. Если же исправить эту формулу на основе зонной теории, то для эффективных масс дырок и электронов в α -Sn получаются неправдоподобно малые значения, лежащие на границе применимости теории.

Л. Л. Коренблит впервые рассчитал магнитную восприимчивость „непримесного“ полупроводника, подобного Ge или α -Sn, исходя из полярной, многоэлектронной модели Шубина-Вонсовского^[430]. Согласно этой модели „непримесной“ полупроводник представляет собою атомную решетку, в узлах которой появляются „полярные“ состояния. Предполагается, что при этом возможны двоякого рода состояния узлов: „дырки“ (когда валентных электронов в узле нет вовсе) и „двойки“ (когда в узле имеются по два валентных электрона с взаимно противоположно направленными спинами). Магнитная восприимчивость такого полупроводника оказывается равной:

$$\chi' = -2 \left(\frac{2\pi m k T}{m^* h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta s}{2kT}} \frac{M_B^2}{kT} \left(1 + \frac{(m/m^*)^2}{3} \right). \quad (\text{III. 22})$$

Так как среднее число двоек (или дырок) при данной температуре равно (при Δs равной полуширине запрещенной зоны)

$$\bar{s}(T) = \left(\frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta s}{2kT}}, \quad (\text{III. 23})$$

то нетрудно показать, что

$$\chi' = -2\bar{s}(T) \frac{M_B^2}{kT} - \frac{2}{3} \bar{s}(T) \frac{M_B^{*2}}{kT}, \quad (\text{III. 24})$$

где $M_B^* = M_B \left(\frac{m}{m^*} \right)$.

Таким образом, восприимчивость χ' является суммой двух магнитных членов. Первый из них обусловлен тем обстоятельством, что спин двоек и дырок равен нулю, и поэтому увеличение числа этих возбуждений с температурой соответственно уменьшает парамагнетизм атомов решетки.

Применение указанного расчета к α -Sn (или к Ge) встречает, однако, следующее возражение. Поскольку атомы Sn (или Ge) обладают четным числом валентных электронов, то, следовательно, состояния типа „двойка — дырка“ не могут быть осуществлены в этих веществах путем перехода электрона с одного атома на соседний. Переход электрона приведет здесь к появлению состояний „электрон — дырка“, связанных с совершенно иными магнитными свойствами, чем „двойка — дырка“. В таком случае расчет Л. Л. Коренблита применим лишь к атомам с нечетным числом электронов. Дрессельгаузу, Кипу и Киттелю^[401] впервые удалось экспериментально

обнаружить на кристаллах Ge при 4°K диаманитный резонанс (см. разд. I, гл. II). Применяя формулу

$$\gamma_0 = \frac{eH}{2\pi m^*c}, \quad (1.79)$$

эти авторы пришли к выводу, что у Ge отношение эффективной массы m^* к нормальной m равно для электронов $\left(\frac{m^*}{m}\right)_e = 0,11$,

а для дырок $\left(\frac{m_1^*}{m}\right)_{\text{дыр}} = 0,04$ и $\left(\frac{m_2^*}{m}\right)_{\text{дыр}} = 0,30$. Эти цифры нахо-

дятся в согласии со значениями $\frac{m^*}{m}$, найденными Стивенсом и Кроуфордом из восприимчивости.

Наличие двух эффективных масс связано с анизотропией кристалла [408]. Дрессельгауз, Кип и Киттель [402] полагают, что расчет эффективных масс по формуле (1.79) недостаточно точен, поскольку она не учитывает роли спин-орбитального взаимодействия в явлении диаманитного резонанса. В новой работе [439] они попытались учесть эффекты анизотропии и спин-орбитальное взаимодействие и рассчитали форму энергетических поверхностей в кристаллах Ge и Si на основе данных изучения диаманитного резонанса.

Однако нельзя забывать, что очень малые значения эффективных масс свидетельствуют о столь сильном взаимодействии носителей тока с решеткой, что одноэлектронная модель находится уже на грани применимости. Поэтому уточнение этой модели путем учета спин-орбитального взаимодействия может оказаться излишним. Более целесообразным представляется применение многоэлектронной теории.

Переходя ко второму ряду полупроводниковых элементов S, Se и Te, необходимо заметить, что первые два образуют различные модификации молекулярных решеток, магнитные свойства которых изучались недостаточно. Теллур, до недавнего времени считавшийся металлом, также исследовался несистематично и в недостаточно чистом виде.

К числу полупроводников относится также черный фосфор, образующийся под давлением свыше 12 000 атм, магнитные свойства его, однако, не исследованы.

Резюмируя, следует отметить, что магнитные свойства элементов, обладающих свойствами полупроводников, требуют систематического исследования как в экспериментальном, так и теоретическом отношении.

§ 3. Сплавы, не содержащие переходных элементов

а) Твердые растворы. Хотя в настоящее время не существует систематического исследования магнитных свойств твердых растворов рассматриваемого нами класса металлов, однако имеющиеся отрывочные данные позволяют сделать некоторые предположительные выводы.

На рис. 91 и 92 представлен ход атомной восприимчивости в системах неупорядоченных твердых растворов Na—Cs, K—Cs, Cu—Au, Ag—Au в зависимости от концентрации. У всех растворов он отличается одной особенностью: зависимость восприимчивости от концентрации имеет вид „цепной“ линии. Восприимчивость сплава вблизи 50% содержания имеет минимум парамагнетизма. Наибольшее относительное падение парамагнетизма обнаруживает система Na—Cs, наименьшее — система Ag—Au.

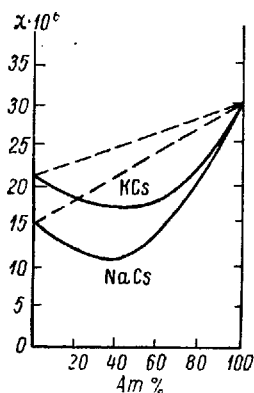


Рис. 91. Зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов K—Cs и Na—Cs от состава (при комнатной температуре).

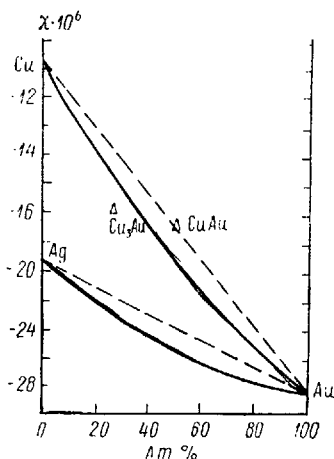


Рис. 92. Восприимчивость твердых растворов Ag—Au и Cu—Au в зависимости от состава при комнатной температуре (точки Δ относятся к упорядоченным растворам).

К этому важно добавить, что система Na—K обнаруживает линейный ход восприимчивости при комнатной температуре и слабый минимум при -183°C .

Эти особенности можно объяснить следующим образом.

Как мы видели, магнитная восприимчивость совершенно свободного электронного (фермиевского газа) равна

$$\chi_s = 8 \left(\frac{\pi V}{3} \right)^{2/3} \cdot \frac{M_B^2 m n^{1/3} N^{1/3}}{h^2}. \quad (I,74)$$

Если электроны движутся в периодическом поле решетки, масса свободного электрона m должна быть заменена эффективной массой m^* , т. е.

$$\chi_s = 4 \left(\frac{\pi V}{3} \right)^{2/3} \frac{M_B^2 n^{1/3} N^{1/3}}{h^2} \left(\frac{3}{\left(\frac{m}{m^*} \right)} - \left(\frac{m}{m^*} \right) \right). \quad (I,77)$$

В неупорядоченных твердых растворах периодичность поля нарушается. При концентрации, близкой к 50%, нарушение периодичности кристаллического поля в данной системе является наибольшим. Из различных систем та система должна обнаруживать наибольшее „размазывание“ периодичности поля, где атомы компонентов раствора наиболее отличаются друг от друга по атомному объему.

Если у чистых металлов Na, K, Cs отношение $\frac{m}{m^*} < 1$, то, очевидно, в твердых неупорядоченных растворах этих металлов вблизи 50% концентрации следует ожидать, что $\frac{m}{m^*} \cong 1$. Это и приводит, повидимому, к минимуму восприимчивости электронов χ_0 .

Эти соображения, как показывает табл. 54, находят себе подтверждение в системах Na—Cs, K—Cs, Cu—Au и Ag—Au, но они не согласуются с упомянутыми опытными данными системы Na—K.

Последнее обстоятельство показывает, что вопрос этот требует более тщательного изучения.

Таблица 54

Атомные объемы компонентов и зависимость восприимчивости от концентрации

Система	Относительное отклонение от линейного закона, в %	Атомные объемы V компонентов				Отношение атомных объемов	
Na — Cs	4,7	V_{Na}	23,7	V_{Cs}	71,1	V_{Cs}/V_{Na}	3,00
K — Cs	3,3	V_K	45,5	V_{Cs}	71,1	V_{Cs}/V_K	1,58
Cu — Au	0,05	V_{Cu}	7,12	V_{Au}	10,2	V_{Au}/V_{Cu}	1,44
Ag — Au	0,03	V_{Ag}	10,27	V_{Au}	10,2	V_{Au}/V_{Ag}	0,991

Характерно, что линейный ход наблюден в системах Sb — Pb и Bi — Pb, причем атомные объемы равны у Sb, Pb и Bi соответственно 18,3; 18,27 и 21,3.

При упорядочении растворов Cu—Au и появлении сверхструктуры наблюдаются два различных эффекта. Сплав состава CuAu при упорядочении становится, как и следовало ожидать, менее диамагнитным, и точка, соответствующая ему, попадает на пунктирную прямую. Иначе обстоит дело со сплавом Cu₃Au. Здесь при упорядочении диамагнетизм увеличивается. Это явление до сих пор истолковать не удалось.

б) Интерметаллические соединения. Наиболее яркими представителями интерметаллических соединений являются вещества типа A_nB_m , в которых произошел переход валентных электронов от металлических атомов A к металлическим атомам B . Такие соединения, в из-

вестной мере, аналогичны ионным соединениям, и, очевидно, могут образовываться лишь между металлами, резко отличающимися по сродству к электрону.

Примерами таких „солеобразных“ интерметаллических соединений могут служить следующие соединения: Mg_3Sn , Mg_2Pb , Na_3Sn , Na_4Sn , Li_4Sn и т. д. Однако все они уже по внешнему виду отличаются от обычных ионных соединений своим металлическим блеском. Все они обладают очень невысокой электропроводностью и принадлежат к классу полупроводников.

Это обстоятельство различные авторы интерпретируют по-разному. Одни полагают, что полная гетерополярность в этих соединениях вообще не имеет места и что, наряду с частичной гетерополярностью, имеется и металлическая связь. Другие авторы видят причину неко-

торой металличности этих соединений в практической невозможности выделить чистое соединение. Они указывают, что малейшее, но почти неизбежное, отклонение состава этих сплавов от совершенно точного стехиометрического соотношения может привести к образованию раствора того или другого из компонентов в „солеобразном“ соединении; поэтому до сих пор не удалось получить эти гетерополярные интерметаллические соединения в совершенно чистом гетерополярном виде.

Путем измерения магнитных свойств Б. И. Болтакс попытался [406] выяснить, какая из этих точек зрения ближе к истине. Предварительно он подсчитал, какова должна была бы быть восприимчивость в случае гетерополярной связи и в случае металлической связи в Mg_2Sn :

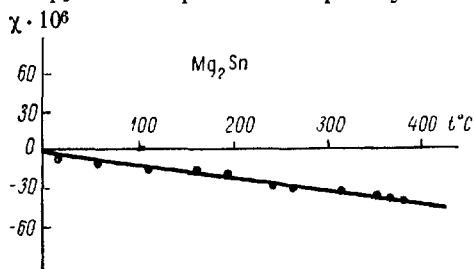


Рис. 93. Магнитная восприимчивость Mg_2Sn в зависимости от температуры.

Mg_2Sn	$\chi_{\text{м. выч.}} \cdot 10^6$, незави- симая от температуры
Металлическая связь	+ 50
Ионная связь	— 210

Опыт дал для образца, наиболее близкого к стехиометрическому соотношению, результат, не согласующийся ни с одной из этих гипотез. Восприимчивость диамагнитна выше $0^\circ C$ и возрастает с температурой примерно линейно. Численное ее значение значительно ниже вычисленного для ионной связи (рис. 93).

К сожалению, интерпретация этих данных затруднена тем, что количество свободных электронов на атом не определялось. Задача, поставленная в исследовании Б. И. Болтакса, очень интересна, но она сможет быть решена

Таблица 55

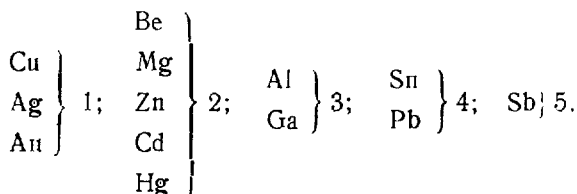
Отношение n_e/n_a в β -, γ - и ε -фазах

Фаза	Отношение n_e/n_a		
	$3/2 = 1,5$	$21/13 = 1,62$	$7/4 = 1,75$
β	CuZn Cu ₅ Sn Cu ₈ Al		
γ		Cu ₅ Zn ₈ Cu ₅ Cd ₈ Cu ₃₁ Sn ₈ Cu ₉ Al ₄	
ε			CuZn ₈ Cu ₈ Sn Cu ₆ Al ₅

лишь при всестороннем исследовании свойств каждого образца и при систематическом изучении этого рода соединений.

Некоторые металлические фазы, дающие резко особые точки на фазовых диаграммах, и, таким образом, соответствующие интерметаллическим соединениям, характеризуются закономерным отношением числа валентных электронов n_e к числу атомов n_a в „молекуле“ соединения [218]. В табл. 55 приведены соответствующие значения n_e/n_a для фаз β , γ и ε и некоторые примеры таких фаз.

При этом атомам приписываются следующие количества валентных электронов n_e :



Исследование магнитной восприимчивости обнаруживает острый пик (рис. 94) диамагнетизма при составе, примерно отвечающем γ -фазе [428]. Но ни β -, ни ε -фазы не отмечаются на кривых, отображающих зависимость восприимчивости от состава, между тем как эти фазы отчетливо выступают в виде особых точек на кривых, отображающих почти все другие физические свойства. Причина этого обстоятельства заслуживает серьезного внимания, но, насколько нам известно, она никогда еще не была достаточно подробно исследована.

Резкий диамагнетизм металлических γ -фаз объясняется, по теории Джонса [206], тем обстоятельством, что в данной кристаллической решетке при $n_e/n_a = 1,62$ заполняется первая зона Бриллюэна. Иными словами, γ -фазу можно рассматривать как почти нацело насыщенную

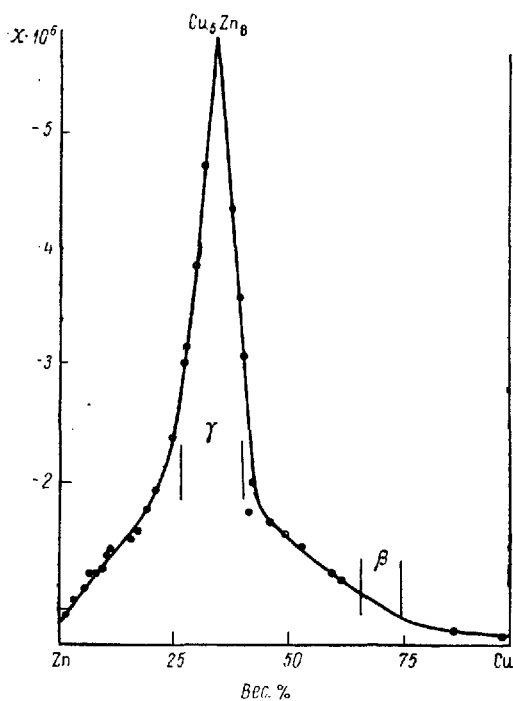


Рис. 94. Восприимчивость сплавов системы Cu—Zn в зависимости от состава

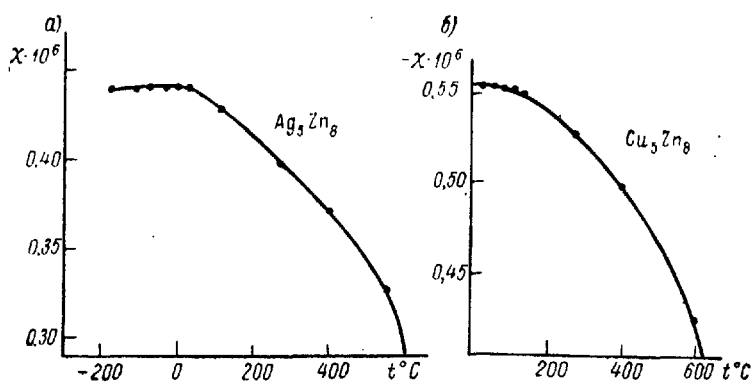


Рис. 95. Зависимость от температуры магнитной восприимчивости γ -фаз.

многоатомную молекулу. Это обстоятельство проявляется в крайне низкой электропроводности данного сплава.

Характерной особенностью диамагнетизма γ -фаз является постепенное спадание этого диамагнетизма (рис. 95 *а* и *б*) с ростом температуры [218]. Однако некоторая доля аномального диамагнетизма остается и в расплавленном состоянии, что доказывает наличие в расплаве своеобразных молекул соединения.

§ 4. Слабомагнитные переходные металлы

Из слабомагнитных переходных элементов в настоящее время изучены в металлическом состоянии следующие:

Sc, Ti, V, Cr, Mn,
Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd,
Ce, Pr, Nd, Er, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt,
Th, U.

Отличительной особенностью атомов этих металлов является наличие недостроенных *d*- и *f*-оболочек. Если рассматривать эти металлы как совокупность ионов и свободных электронов, то необходимо иметь в виду, что ионы переходных металлов, в отличие от прочих металлов, в большинстве случаев обладают магнитным моментом. В силу этого обстоятельства переходные металлы обладают весьма сильным парамагнетизмом, который, повидимому, в основном обусловлен парамагнетизмом ионов. Таким образом, парамагнетизм переходного металла можно в первом приближении представить в виде:

$$\chi_m = \chi_{\text{пара. ион}} + \chi_a.$$

Если взаимодействие между ионами и электронами проводимости достаточно мало, то восприимчивость χ_a в этих металлах может почти не отличаться от восприимчивости у нормальных металлов. Что касается восприимчивости $\chi_{\text{пара. ион}}$, то в случае слабого взаимодействия между ионами она должна подчиняться закону Кюри—Вейсса:

$$\chi_{\text{пара. ион}} = \frac{C_{\text{ион}}}{T - \theta'},$$

а восприимчивость металла должна быть равна

$$\chi_m = \frac{C_{\text{ион}}}{T - \theta'} + \chi_a.$$

Если между ионами существует сильное „антиферромагнитное“ взаимодействие, стремящееся ориентировать ионы антипараллельно друг другу, то можно ожидать, что восприимчивость ионов при $T < \theta'$

должна возрастать с температурой по закону:

$$\chi_{\text{нов}} = \frac{2NM_B^2}{kT} e^{-\frac{2zA}{kT}}$$

и, следовательно, восприимчивость металла

$$\chi_m = \frac{2NM_B^2}{kT} e^{-\frac{2zA}{kT}} + \chi_a.$$

Из всех изученных до сих пор переходных металлов приблизительно следуют закону Кюри — Вейсса Pd, Pt, Ce, Pr и Nd. Данные об этих металлах представлены в табл. 56.

Таблица 56

**Переходные металлы, следующие закону
Кюри — Вейсса**

Металл	$P_{\text{эфф}}$	θ'	Интервал температур, °C
Pd	1,73	227	—180 до +1000
Pt	1,63—1,73	1300—1330	— 30 до + 350
Ce	~ 2,5	~ 0	0 — 500
Pr	~ 3,6	~ 0	0 — 500
Nd	~ 3,65	~ 0	0 — 500

Моменты $p_{\text{эфф}}$, обнаруживаемые таким образом в редкоземельных металлах Ce, Pr и Nd, довольно хорошо согласуются со значениями $p_{\text{эфф}}$ для ионов Ce^{+++} , Pr^{+++} и Nd^{+++} . Что касается моментов Pd и Pt, то они приблизительно соответствуют одному спину и, возможно, относятся к ионам Pd^+ и Pt^+ , находящимся, как следует ожидать, в состоянии ${}^2D_{5/2}$.

Но возможна и другая трактовка магнитных моментов этих металлов. Так как эффект Холла как в редкоземельных металлах, так и в палладии и платине обнаруживает примерно те же аномалии, что и в ферромагнетиках, о которых речь будет ниже, то можно полагать, что в этих металлах имеется заметное взаимодействие между внутренними f - или d -электронами и внешними, т. е. s -электронами. В этом случае проведенное нами разделение восприимчивости этих металлов на $\chi_{\text{нов}}$ и χ_a представляется неоправданным упрощением. В этом случае, повидимому, следует исходить из представления С. В. Вонсовского [294] о „подмагничивании“ s -электронов, d - или f -электронами. Это подмагничивание может быть как параллельным,

так и антипараллельным. В таком случае намагниченность металла во внешнем поле H равна:

$$I = \gamma H = I_d + \chi I_s = (\gamma_d + \chi \gamma_s) H$$

или

$$I_f + \chi I_s = (\gamma_f + \chi \gamma_s) H,$$

где коэффициент χ характеризует степень участия электронов в намагниченности. Он может быть как положительным, так и отрицательным.

Константы Кюри оказываются при этом равными:

$$C = C_d + \chi C_s \quad \text{для Pd и Pt,}$$

$$C = C_f + \chi C_s \quad \text{для Ce, Pr и Nd,}$$

где

$$C_d = \frac{4NM_B^2 S_d (S_d + 1)}{3k} \quad \text{и} \quad C_s = \frac{4NM_B^2 S_s (S_s + 1)}{3k},$$

причем S_d — спиновый момент d -орбит, а S_s — спиновый момент s -орбит. Далее,

$$C_f = \frac{4NM_B^2 J_f (J_f + 1)}{3k},$$

где J_f — результирующий момент f -орбит.

Полагая для атомов Pd или Pt число d -электронов $n_d = 2$ и число s -электронов $n_s = 2$, получаем из опытных значений $p_{\text{эфф}}$ для $\chi \approx -0,7$. Принимая для Ce, Pr, Nd числа f -электронов соответственно равными $n_f = 2, 3$ и 4 и число s -электронов $n_s = 2$, получаем: $\chi = -0,85$ для Ce, $\chi = 0$ для Pr, $\chi = +0,65$ для Nd.

Вопрос о том, которая из двух приведенных трактовок моментов в этих металлах справедлива, остается пока открытым. Мы вернемся к этому вопросу в следующем параграфе.

Интересно отметить, что аномалии эффекта Холла — Кикоина весьма различны в металлах Ce, Pr и Nd [21], что, может быть, находится в связи с различием в найденных нами значениях коэффициента χ . Как можно видеть (рис. 96), у церия константа Холла — Кикоина убывает с температурой в соответствии с законом Кюри — Вейсса. У празеодимия это имеет место лишь при очень низких температурах, а в диапазоне примерно от 120 до 300°K константа почти не зависит от температуры. У неодимия при очень низких температурах константа сначала линейно падает с ростом температуры, а затем вновь возрастает.

Вопрос о магнитном моменте металлической платины был особо рассмотрен в обширной работе Коллэ и Фоз [218], а также в докладе Фоз [193]. В этих работах отмечается, что момент $p_{\text{эфф}}$ колеблется в широких пределах (от $p_{\text{эфф}} = 1$ до $p_{\text{эфф}} = 2,64$) от образца к образцу, причем Θ' также меняется при этом от 400° до 3420°K.

Авторы находят между Θ' и $\rho_{\text{эфф}}$ линейную зависимость и утверждают, что хотя исследованные образцы не содержали, якобы, никаких следов железа в свободном виде, тем не менее отдельные образцы платины обнаружили уменьшение $\rho_{\text{эфф}}$ при усилении магнитного поля (в поле 6300 э $\rho_{\text{эфф}} = 1,93$, в поле 14 000 э $\rho_{\text{эфф}} = 1,73$). Почти у всех исследованных образцов Pt наблюдалось отклонение от закона Кюри — Вейсса, выразившееся в искривлении хода $\frac{1}{\chi}$ как функции

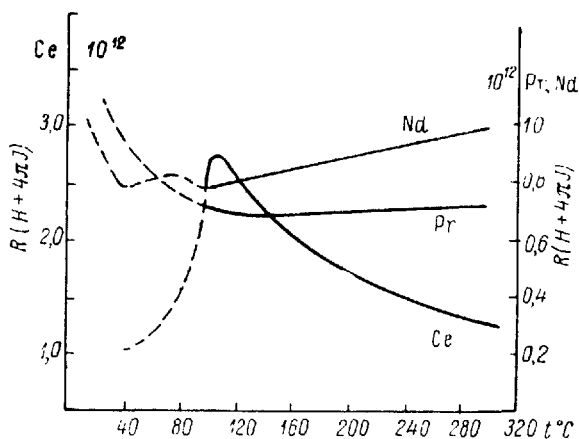


Рис. 96. Эффект Холла — Кикоина в металлах Ce, Pr, Nd в зависимости от температуры.

(Низкотемпературный ход дан пунктиром).

температуры. Мы полагаем, что колебания $\rho_{\text{эфф}}$ от образца к образцу, а также зависимость $\rho_{\text{эфф}}$ в отдельных образцах от интенсивности поля несомненно связаны с наличием примесей.

Поскольку некоторые сплавы Pt—Fe ферромагнитны, зависимость восприимчивости (а значит $\rho_{\text{эфф}}$) от напряженности поля в отдельных образцах Pt легко может быть вызвана неравномерным распределением железа, растворенного в платине (т. е. образованием ферромагнитных зерен сплава). Поэтому мы не считаем, в противоположность Фозе, что здесь речь идет о новом явлении.

Полезно было бы, разумеется, провести исследования платины на безукоризненно чистых образцах.

Что касается искривления хода $\frac{1}{\chi}$ (рис. 97) как функции температуры, то это явление представляется совершенно естественным, поскольку, как уже указывалось выше, закон Кюри — Вейсса есть

лишь приближенное выражение зависимости вида

$$\chi = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots$$

Эти отклонения $\frac{1}{\chi}$ от линейного хода были наблюдаемы у всех рассматриваемых металлов, следующих приближенно закону Кюри — Вейсса.

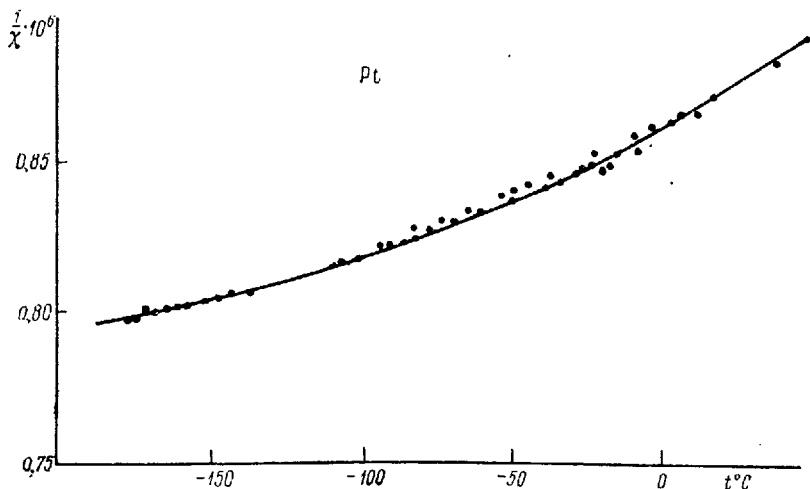


Рис. 97. Зависимость восприимчивости платины от температуры.

Обратимся к остальным переходным металлам. Недавно все они подверглись тщательным экспериментальным исследованиям в большом температурном интервале [219—221, 224—227]. Парамагнитная восприимчивость V-

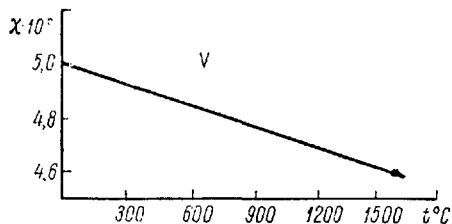


Рис. 98. Магнитная восприимчивость ванадия в зависимости от температуры.

Nb и Ta (рис. 98—100), а также, Mn убывает с ростом температуры, но, как это видно на рисунках, не подчиняется ни закону Кюри, ни закону Кюри — Вейсса, и притом в весьма широком диапазоне температур. У металлов Ti, Zr, Cr, Mo, W и U наблюдается возрастание парамагнитной восприимчивости с ростом температуры

(рис. 101—106). У металлического марганца был наблюден максимум восприимчивости при низких температурах, напоминающий антиферромагнитную точку Кюри.

Поскольку антиферромагнетизм может быть обнаружен путем изучения дифракции нейтронов, эти металлы подверглись соответствующему исследованию [222].

Антиферромагнитная ориентация магнетиков была обнаружена у металлического Cr , причем момент атома оказался равным $0,4 M_B$. Ориентация не наблюдается выше 150°C . Это наблюдение трудно понять, поскольку на ходе восприимчивости Cr указанный факт никак не отражается, и она продолжает монотонно возрастать вплоть до 1300°C . Зинер [228] полагает, что при температуре, превосходящей 150°C , антиферромагнитная ориентация в хrome не исчезает, а столь быстро флуктуирует, что перестает отмечаться нейтронами. Никакой ориентации не удалось обнаружить в W , что может быть связано с очень малым эффективным атомным моментом в этом металле, поскольку его восприимчивость в 10 раз меньше, чем восприимчивость хрома. В марганце была обнаружена антиферромагнитная ориентация при низких температурах с магнитным моментом $0,5 M_B$ на атом.

Все эти факты наводят на мысль, что в переходных металлах, у которых найден аномальный ход температурной зависимости,

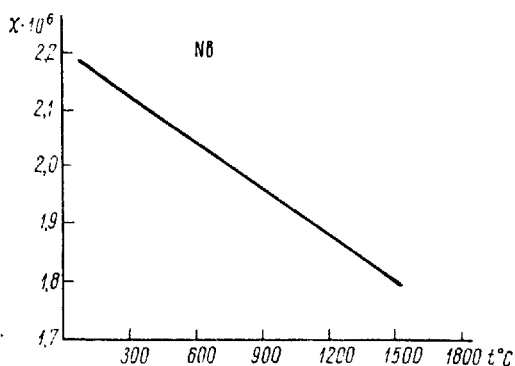


Рис. 99. Магнитная восприимчивость ниобия в зависимости от температуры.

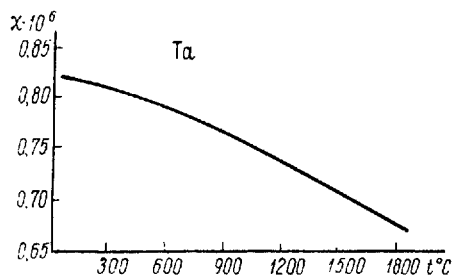


Рис. 100. Магнитная восприимчивость тантала в зависимости от температуры.

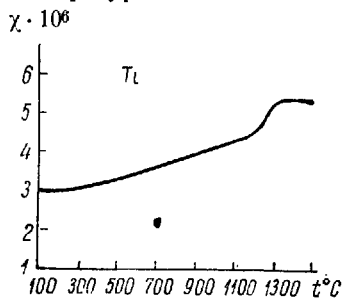


Рис. 101. Магнитная восприимчивость титана в зависимости от температуры.

имеется антиферромагнитное взаимодействие между соответствующими внутренними электронными оболочками.

Возрастание и убывание восприимчивости с ростом температуры в этих металлах является, однако, далеко не случайным фактом, а вполне закономерной функцией положения элемента в периодической системе и числа d - или f -электронов в атоме, как это отчетливо

видно из табл. 57, составленной нами по последним имеющимся экспериментальным данным.

Иными словами, температурный ход восприимчивости определяется числом неспаренных внутренних d - и f -электронов; эти числа при-
 $\chi \cdot 10^6$

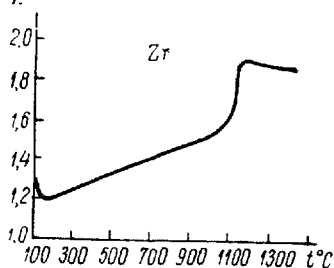


Рис. 102. Магнитная восприимчивость циркония в зависимости от температуры.

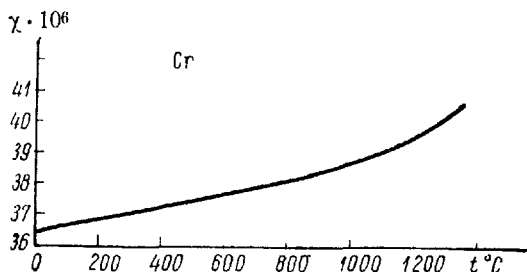


Рис. 103. Магнитная восприимчивость хрома в зависимости от температуры.

писаны при каждом из элементов. Своеобразное чередование возрастания и убывания восприимчивости говорит, по нашему мнению, о следующем. Если рассматривать эти явления с позиций теории антиферромагнитной связи, то оказывается, что энергия антиферро-

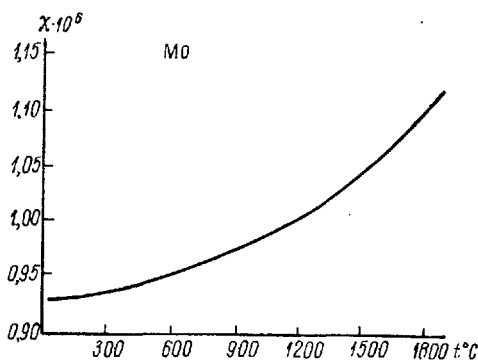


Рис. 104. Магнитная восприимчивость молибдена в зависимости от температуры.

магнитного взаимодействия при четном числе d -электронов, повидимому, больше (Θ лежит очень высоко, восприимчивость растет), чем при нечетном их числе (Θ лежит низко, восприимчивость убывает). Очевидно, эти вопросы должны быть рассмотрены в рамках много-электронной теории. Попытка теоретического объяснения наблюдаемых закономерностей была сделана Крийсманом и Калленом [⁴⁰⁸], однако

Температурная зависимость восприимчивости и конфигурация атомов слабомагнитных переходных металлов

Ti $3d^2$ ↗ [224]	V $3d^3$ ↗ [219]	Cr $3d^4$ ↗ [220]	Mn $3d^5$ ↗ [221]			
Zr $4d^2$ ↗ [224]	Nb $4d^3$ ↗ [219]	Mo $4d^4$ ↗ [219]	Tc $4d^5$ ↗ [221]	Ru $4d^6$ ↗ [407]	Rh $4d^7$ ↗ [407]	Pd $4d^8$ ↗ [407]
Hf $5d^2$ ↗ [227]	Ta $5d^3$ ↗ [219]	W $5d^4$ ↗ [219]	Re $5d^5$ ↗ [408]	Os $5d^6$ ↗ [407]	Jr $5d^7$ ↗ [407]	Pt $5d^8$ ↗ [407]
Th $6f^2$ ↗ [223]	Pa $6f^{2d1}$	U $6f^{2d1}$ • ↗ [223]	Np $5f^{4d1}$	Pu $5f^6$	Am $5f^7$	Cm $5f^{6d1}$
						Bk $5f^{8d1}$
						Cf $5f^{10}$

Примечание. Значок ↗ означает увеличение восприимчивости с ростом температуры, значок ↘ — уменьшение восприимчивости.

она нам не представляется достаточно убедительной, так как рассмотренная ими модель вряд ли применима к веществам с сильным взаимодействием.

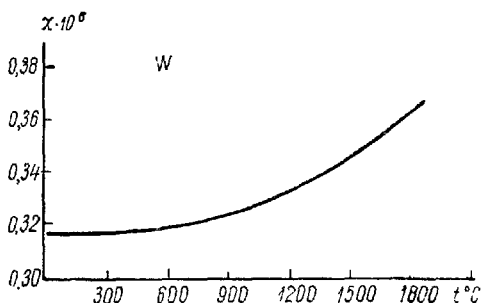


Рис. 105. Магнитная восприимчивость вольфрама в зависимости от температуры.

Резюмируя, следует заметить, что в настоящее время все эти элементы еще недостаточно изучены, поэтому высказанные здесь

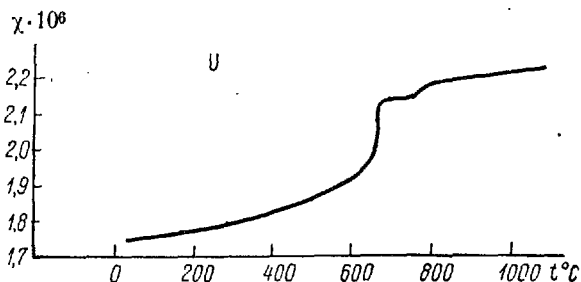


Рис. 106. Магнитная восприимчивость урана в зависимости от температуры.

замечания носят весьма предварительный характер и имеют целью главным образом привлечь внимание к этой весьма интересной проблеме.

§ 5. Сплавы, содержащие атомы переходных элементов

Систематических магнитных исследований слабомагнитных сплавов переходных элементов друг с другом проведено немного, хотя не подлежит сомнению, что такие исследования могли бы дать много интересного.

Диаграмма зависимости магнитных свойств твердых растворов Pd—Pt (при комнатной температуре) приведена ^[330] на рис. 107. Интерпретация этой кривой представляет серьезные трудности. Если полагать, как это следует из магнитных свойств отдельных компо-

пентов, что атомы Pd и Pt находятся в одинаковых состояниях и обладают одинаковыми магнитными моментами, то надо ожидать для восприимчивости этих сплавов линейной зависимости от состава. Однако необходимо учесть, что восприимчивость обоих металлов зависит от температуры по закону Кюри — Вейсса с очень различными Θ' ($\Theta' = 227^\circ$ у Pd и $\Theta' = 1300\text{—}1330^\circ$ у Pt). Для истолкования магнитных свойств сплавов Pd—Pt необходимо подробно знать не только их восприимчивость при комнатной температуре, но и зависимость их восприимчивости от температуры. Это позволило бы выяснить вопрос о том, как зависит $\rho_{\text{эфф}}$ от состава сплава, и помогло бы, вероятно, вскрыть особенности взаимодействия атомов в сплаве. К сожалению, такого рода данные нам неизвестны. Поэтому мы обратимся к исследованиям магнитных свойств переходных элементов с нормальными элементами.

Известно, что многие переходные элементы растворяют в себе водород. Подробно исследованы, главным образом, растворы водорода в палладии.

Зависимость восприимчивости растворов водорода в Pd от содержания H (по данным многих исследователей) представлена на

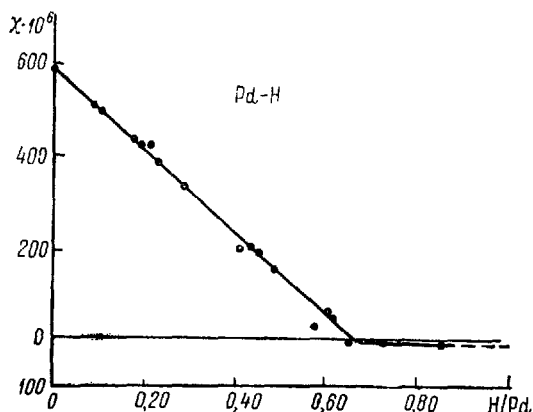


Рис. 108. Магнитная восприимчивость системы Pd—H.

палладия обусловлен d -электронами, то, очевидно, снижение парамагнетизма с увеличением концентрации водорода вызвано образованием валентной связи между d -электронами иона Pd^+ и s -электроном атома H.

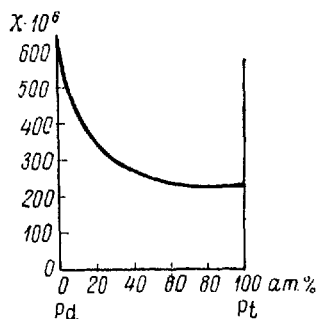


Рис. 107. Магнитная восприимчивость сплавов Pd—Pt при комнатной температуре.

рис. 108 [228]. Замечательным является то обстоятельство, что парамагнетизм Pd убывает с увеличением концентрации растворенного H и падает до нуля при содержании H равном 0,60 на один атом Pd. Попытаемся выяснить, чем может быть обусловлено исчезновение парамагнетизма Pd в присутствии водорода и каков физический смысл цифры 0,60. Естественно представить себе, что, поскольку парамагнетизм

Мы видели, что у палладия $p_{\text{эфф}} = 1,73$. Этот момент можно интерпретировать как наличие одного неспаренного спина. Если в d -оболочке иона 9 электронов, то 8 образуют 4 антипараллельные пары, а 9-й электрон остается неспаренным. Следовательно, возможно образование комплекса $\text{Pd}-\text{H}$, лишенного магнитного момента за счет этого одного неспаренного электрона в d -оболочке иона Pd^+ .

Но при такой трактовке остается совершенно непопятным, почему достаточно скомпенсировать моменты у 60% всех атомов Pd путем образования комплексов $\text{Pd}-\text{H}$, чтобы исчез парамагнетизм Pd у остальных 40% атомов.

Как мы указывали, возможна и другая трактовка эффективного момента $p_{\text{эфф}} = 1,73$, если учесть $s-d$ -взаимодействие в металлическом Pd. Эта вторая трактовка сводится к тому, что металл рассматривается как совокупность нейтральных атомов Pd. В нормальном состоянии в атоме Pd в оболочке $3d$ находятся 8 электронов, а в оболочке $4s$ имеются 2 электрона.

В d -оболочке имеется, таким образом, $n_d = 2$ неспаренных спина, в s -оболочке — так же $n_s = 2$ неспаренных спина, но благодаря $s-d$ -связи s -спины частично ориентированы антипараллельно d -спинам.

В результате этого на каждый атом Pd в среднем приходится $(n_d - \chi n_s) \cong 0,6$ спина, поскольку, как мы видели, $\chi \cong 0,7$.

Таким образом, у N атомов палладия имеется $\sim 0,6 N$ неспаренных спинов, способных образовать валентные связи с $\sim 0,6 N$ атомами водорода. Следовательно, вторая трактовка магнитного момента позволяет объяснить весь ход изменения магнитной восприимчивости растворов $\text{Pd}-\text{H}$ от концентрации водорода.

Интересно отметить, что, как показал И. И. Жуков [229], металлический Се способен растворить 2 грамм-атома водорода на 1 грамм-атом Се, так что образуется соединение CeH_2 . Если интерпретировать это соединение тем же способом, что и растворы водорода в Pd, то необходимо заключить, что у атомов Се в металле имеются по два неспаренных спина, способных соединяться с двумя атомами водорода. Предположение о том, что носителем магнетизма в Се является ион Ce^{+++} , решительно противоречит этому факту. У иона Ce^{+++} только один неспаренный $4f$ -электрон.

Вторая предложенная нами трактовка, основанная на взаимодействии $s-f$ -электронов, предполагает что в металле имеется атом Се, в f -оболочке которого два неспаренных спина. Повидимому, внедрение водорода в металлический Се настолько ослабляет $s-f$ -взаимодействие, что каждый атом Се способен образовывать валентные связи с двумя атомами водорода и образовывать CeH_2 . К сожалению, магнитные исследования системы $\text{Ce}-\text{H}$ в литературе отсутствуют. Можно ожидать, что соединение CeH_2 лишено магнитного момента.

К сожалению, нет данных о магнитных свойствах растворов водорода других переходных металлов.

Из твердых растворов Pd с нормальными металлами подробно изучены системы Pd—Au, Pd—Cu и Pd—Ag (рис. 109) [230]. В сплавах с содержанием Pd менее 30 ат. % диамагнетизм сплава больше диамагнетизма Ag, Cu или Au. Это объясняется обычно тем, что атом Pd, находясь в растворе, лишен магнитного момента и обладает большим диамагнетизмом.

Начиная примерно с 30—40 ат. % Pd, в сплаве начинает резко возрастать парамагнетизм (граница парамагнетизма палладия). Иными словами, наиболее диамагнитными оказываются сплавы, имеющие состав, близкий к PdAg_2 и PdCu_2 . Повидимому, в этой фазе каждый атом Pd образует двумя d -электронами две валентные связи с наружными s -электронами атомов Ag и Cu. Этот комплекс лишен магнитного момента. Сплавы с содержанием Cu, Ag и Au ниже 33 ат. % можно с этой точки зрения рассматривать как растворы PdCu_2 в Cu или, соответственно, PdAg_2 в Ag и PdAu_2 в Au. Сплавы с содержанием Pd выше 33 ат. % представляют в таком случае растворами PdAu_2 , PdAg_2 или PdCu_2 в Pd. Впрочем, следует заметить, что фазы PdAg_2 или PdCu_2 на диаграммах не проявляются. Зато известны упорядочивающиеся фазы CuPd , Cu_3Pd . Фаза Cu_3Pd в упорядоченном состоянии значительно более диамагнитна, чем в неупорядоченном (у закаленного сплава $\chi_m = -8,3 \cdot 10^{-6}$, у отожженного $\chi_m = -12,2 \cdot 10^{-6}$) [230].

Фаза Cu—Pd причисляется в соответствии с центрированной кубической решеткой к категории β -фаз [232]. Как уже указывалось, (см. стр. 264), другой характерной особенностью β -фаз, согласно Юм-Розери, является отношение $\frac{n_e}{n_a} = \frac{3}{2}$, причем атом Cu фигурирует во всех β -фазах с одним валентным электроном. Таким образом, состав β -фазы Cu—Pd свидетельствует о том, что Pd фигурирует в этом сплаве с двумя валентными электронами, как и следует из всего сказанного выше.

Интересными оказались кристаллические соединения MnSi и Mn_3Si , изученные Фоз [231]. Соединение Mn_3Si следует закону Кюри—Вейсса с $\Theta' = -5^\circ$ от 170 до 500° К и обнаруживает $p_{\text{эфф}} = 3,9$, что соот-

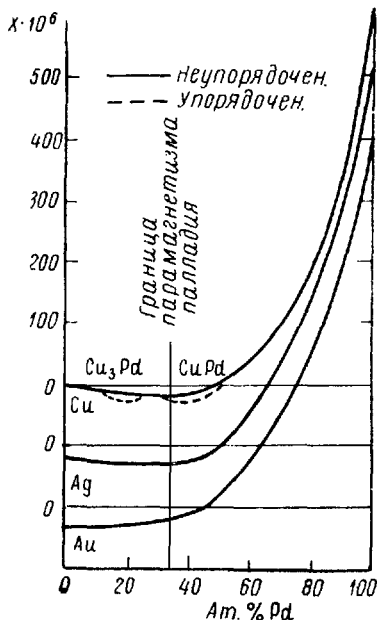


Рис. 109. Магнитная восприимчивость твердых растворов Cu—Pd, Ag—Pd и Au—Pd.

ветствует либо атому Mn , либо иону Mn^{++++} . Соединение $MnSi$ следует закону Кюри — Вейсса при низких температурах (рис. 110) с $p_{эфф} = 2,5$, который объяснить не удалось. $CoSi$ следует закону Кюри — Вейсса с $\Theta' = -170^\circ$ и имеет момент $p_{эфф} = 1,2$, не поддающийся пока истолкованию.

Между тем как эти силициды обнаруживают нормальный парамагнетизм, соединения $MnSi_2$, $CrSi_2$, $FeSi_2$ и $CoSi_2$ обнаруживают либо диамагнетизм, либо слабый, независящий от температуры парамагнетизм, свидетельствующий о том, что моменты ионов погашены образованием ковалентных связей с атомами кремния. Вероятно, эти соединения аналогичны комплексным соединениям.

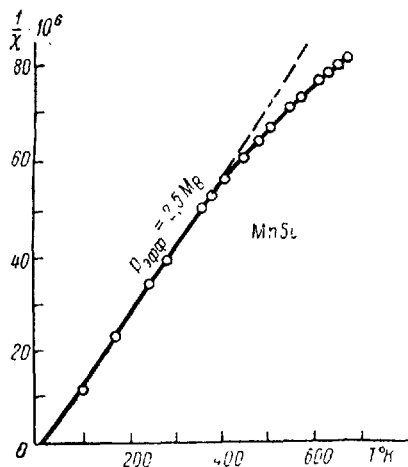


Рис. 110. Зависимость магнитной восприимчивости $MnSi$ от температуры.

Большой интерес представляют магнитные свойства γ -фаз, в состав которых входят переходные элементы. Известны γ -фазы следующего состава [²³³, ²³⁴]: Fe_5Zn_{21} , Co_5Zn_{21} , Ni_5Zn_{21} , Pt_5Zn_{21} , Pd_6Zn_{21} , Rh_5Zn_{21} , Ni_5Cd_{21} .

Как уже указывалось, характерной особенностью γ -фаз, наряду с их своеобразным кристаллическим строением, является отношение $\frac{n_e}{n_a} = \frac{21}{13} = 1,615$. Но это

правило Юм-Розери может быть удовлетворено только в том случае, если в этих фазах считать валентность атомов восьмой группы (Fe , Co , Ni , Pd , Pt , Rh) равной нулю, полагая, что атомы Zn или Cd обладают нормальной валентностью 2.

Приписывание атомам восьмой группы в γ -фазах нулевого числа валентных электронов равносильно предположению, что атомы эти находятся в состояниях, при которых все электронные оболочки заполнены и момент равен нулю.

Для проверки этого предположения Я. Г. Дорфман и С. К. Сидоров [¹³] провели подробное исследование магнитных свойств вблизи γ -фаз в системе $Ni-Zn$. Результаты этого исследования представлены на рис. 111 а и б.

Из этих данных следует, что, во-первых, γ -фаза Ni_5Zn_{21} обладает аномально высоким диамагнетизмом, превосходящим диамагнетизм Zn ($\chi = -0,157 \cdot 10^{-6}$). Магнитная восприимчивость γ -фазы системы $Ni-Zn$ того же порядка, что и γ -фазы системы $Cu-Zn$ (от $-0,27 \cdot 10^{-6}$ до $-0,79 \cdot 10^{-6}$). Во-вторых, диамагнитная восприимчивость γ -фазы

системы Ni—Zn убывает с температурой, подобно диамагнетизму сплавов Cu—Zn [218]. Это действительно свидетельствует о том, что в никель-цинковой γ -фазе нет ионов или атомов, обладающих магнитным моментом.

Следует заметить, что в γ -фазе Ni—Zn диамагнетизм достигает максимального значения и начинает убывать с ростом температуры отнюдь не при $\frac{n_e}{n_a} = 1,615$, а на границе γ -фазы при $\frac{n_e}{n_a} = 1,678$,

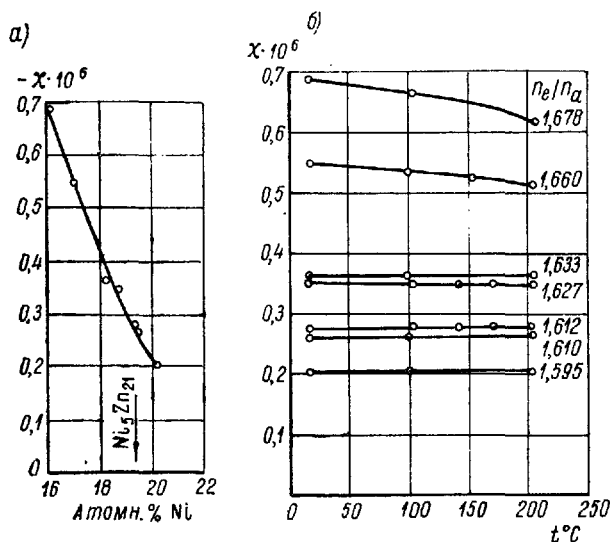


Рис. 111. Магнитная восприимчивость γ -фаз Ni—Zn.

а — в зависимости от концентрации Ni, б — в зависимости от температуры.

т. е. при довольно значительном отступлении от отношения $\frac{21}{13}$. Эта же закономерность наблюдается и в γ -фазе, состоящей из нормальных металлов.

Из теории Джонса следует, что все валентные электроны 21 атома Zn в γ -фазе заполняют зоны Бриллюэна, т. е. коллективизированы. Следовательно, отсутствие момента у атома Ni может в данном случае возникнуть исключительно от того, что в кристалле γ -фазы он находится вместо нормального состояния 3F в необычном, но принципиально возможном для него состоянии 1S_0 (табл. 58).

Такое состояние является нормальным возможным также для атомов Pd и Pt, но оно принципиально исключено для упомянутых выше атомов Fe, Co или Rh.

К сожалению, в литературе нет сведений о магнитных свойствах γ -фаз в системах Fe—Zn, Co—Zn или Rh—Zn. Если бы оказалось, что и эти γ -сплавы обнаруживают столь же «чистый» диамагнетизм,

Таблица 58

Распределение электронов в атоме никеля

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	Состояние атома
Ni {	2	2	6	2	6	8	2	$3F$
	2	2	6	2	6	10	--	$1S_0$

го, повидимому, пришлось бы отказаться от теории Джонса и искать объяснения магнитным свойствам γ -фаз на том же пути, на котором уже истолкованы свойства диамагнитных комплексных соединений, содержащих атомы переходных элементов.

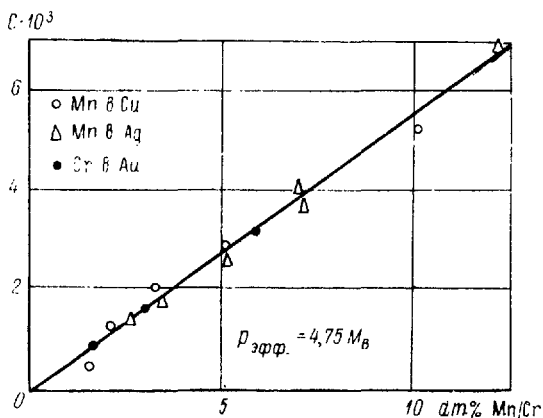


Рис. 112. Константы Кюри C (на 1 г) сплавов Cu—Mn, Ag—Mn, Au—Cr.

Большое количество исследований было посвящено разбавленным растворам переходных металлов в нормальных металлах. В тех интервалах температур, где сплав следует закону Кюри — Вейсса, удастся определить $p_{эфф.}$.

На рис. 112 и 113 приведены некоторые данные тщательных исследований растворов Mn в Ag, Mn в Cu и Cr в Au, произведенных Неэлем [2,6].

В табл. 59 сведены данные о магнитных моментах атомов переходных металлов, растворенных в Cu, Ag, Au.

Можно полагать, что моменты эти обусловлены главным образом электронными спинами, подобно моментам ионов семейства железа в солях.

Таблица 59

Магнитные моменты атомов переходных элементов, растворенных в Cu, Ag, Au

Твердый раствор	Интервал температур	θ , °K	$P_{эфф}$ (Фогт [237])	$P_{эфф}$ (Неэль [238])	Предполагаемые ионы
Cr в Au	+ 10 — + 630	— 40	4,8	4,75	Cr ⁺⁺
Mn в Cu	+ 25 — + 350	+ 100	5,0	4,75	Mn ⁺⁺⁺
Mn в Ag	+ 480 — + 620	— 120	4,7	4,75	Mn ⁺⁺⁺
Fe в Au	0 — + 250	+ 130	5,2	—	Fe ⁺⁺⁺
Co в Au	— 180 — + 20	— 240	— 4,4	—	Co ⁺⁺⁺

Из исследования солей известно, что $p_{эфф} = 4,80—5,05$ соответствуют состоянию 5D с четырьмя d -орбитами и наблюдаются у Cr⁺⁺ и Mn⁺⁺⁺; $p_{эфф} = 5,2—5,96$ наблюдаются у Mn⁺⁺ в состоянии 6S

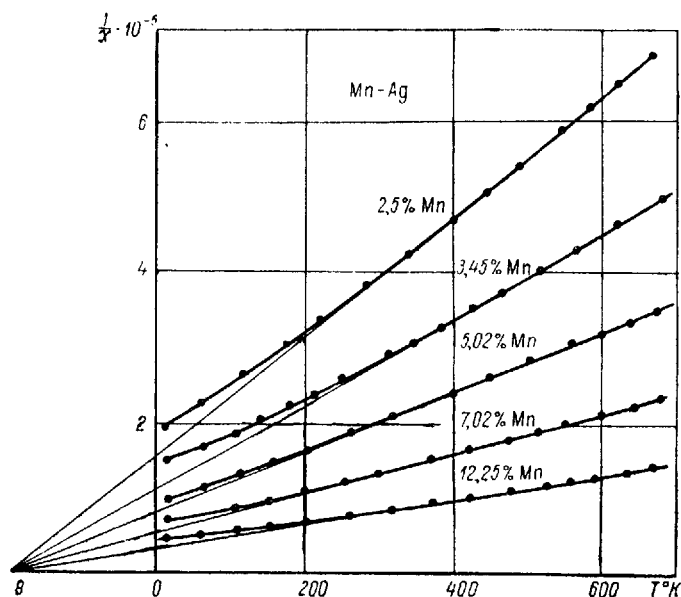


Рис. 113. Зависимость восприимчивости сплавов Mn—Ag от температуры.

с пятью d -орбитами; $p_{эфф} = 5,0—5,5$ отвечают состоянию 5D_4 иона Fe⁺⁺; $p_{эфф} = 4,4—5,2$ соответствуют состоянию ${}^4F_{9/2}$ с семью d -электронами иона Co⁺⁺.

Найденные из этого сопоставления $p_{эфф}$ можно приписать ионам, указанным в последнем столбце табл. 59. Разумеется, не следует считать это твердо установленным.

Что касается Pd и Pt, растворенных в Ag, Au и Cu, то, как уже упоминалось, эти атомы в растворе, повидимому, лишены момента. У растворов Ni в золоте наблюдается независимый от температуры парамагнетизм, на который при низких температурах накладывается очень слабый парамагнетизм, возрастающий с понижением температуры. Интерпретация этой зависимости пока отсутствует.

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

СИЛЬНОМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ГЛАВА I

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛЬНОМАГНИТНЫХ ТЕЛ *)

§ 1. Методы измерения зависимости намагниченности насыщения от температуры

Индукционный метод Вейсса и Форрера [238]. Образец S изготовляется в форме эллипсоида и помещается в установке, схема которой изображена на рис. 114. На полюсные наконечники большого электромагнита насажены две пары катушек C_1 и C_2 , соединенные навстречу друг другу и присоединенные к баллистическому гальванометру (не указанному на рисунке).

Катушки подобраны таким образом, что их эффективные площади сечения, т. е. произведения числа витков на площадь витка, примерно равны, и, следовательно, в отсутствии образца примерно один и тот же поток пронизывает каждую из этих катушек.

В присутствии образца полные магнитные потоки, пронизывающие каждую из катушек, оказываются различными. Это устройство позволяет резко снизить случайные отклонения гальванометра, связанные с флуктуациями поля в электромагните. Полное их устранение достигается подбором угла поворота специальной катушки, включенной также последовательно с катушками C_1 и C_2 . Для градуировки гальванометра на место образца помещается маленькая катушечка, питаемая постоянным током и охлаждаемая водой.

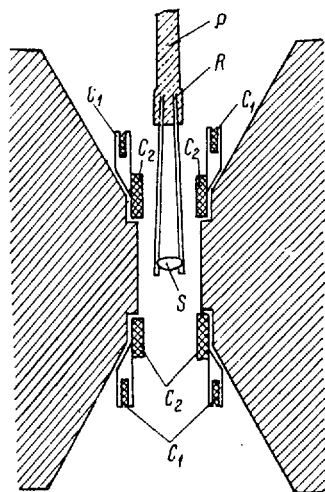


Рис. 114. Схема установки Вейсса и Форрера.

*) Мы здесь не будем рассматривать общеизвестные технические методы исследования сильномагнитных веществ, а остановимся исключительно на прецизионных физических методах измерения.

Образец укрепляется в зажиме из слоновой кости *R*, имеющем рукоятку *P*, которая удерживается специальной пружиной (не показанной на рисунке). При опускании рычажка зажим, несущий образец, вместе с рукояткой быстро выскакивает из магнитного поля. При измерении намагниченности необходимо учесть коэффициент размагничивания образца, а также действие намагниченного образца на полюсные наконечники, аналогичное действию „изображения“ образца,

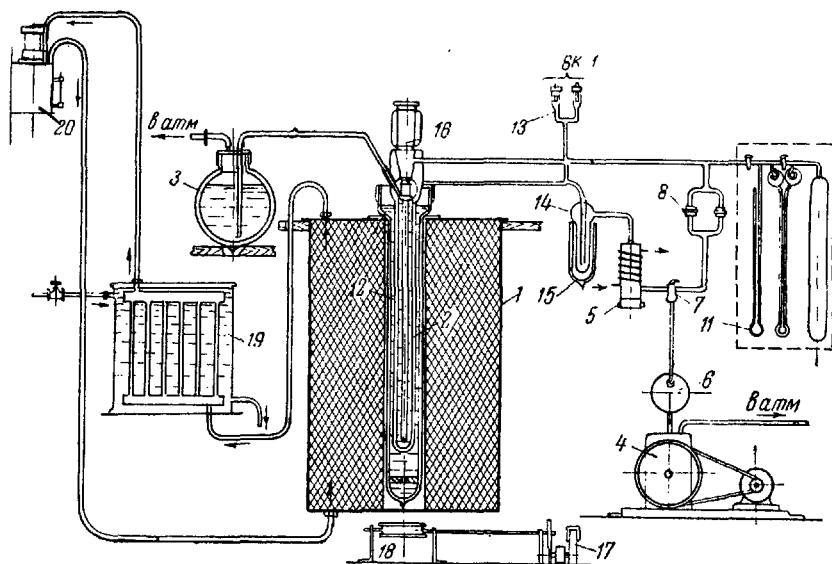


Рис. 115а. Схема установки Е. И. Кондорского и Л. Н. Федотова.

1 — намагничивающая катушка, 2 — дьюар для жидкого водорода (составная часть измерительной вставки), 3 — дьюар для жидкого водорода, 4 — вакуумный насос, 5 — паромасляный насос высокого вакуума, 6 — масляная ловушка, 7 — трехходовой кран, 8 — кран грубой регулировки, 9 — кран тонкой регулировки, 10 — дифференциальный масляный манометр, 11 — ртутный манометр, 12 — дьюар для жидкого азота, 13 — манометрические лампы, 14 — ловушка, 15 — дьюар с жидким азотом для ловушки, 16 — измерительная вставка, 17 — реверсивный моторчик с редуктором, 18 — варнометр, 19 — теплообменник, 20 — масляный насос.

расположенного под поверхностью каждого наконечника. Это действие тем больше, чем больше проницаемость материала наконечников; следовательно, оно велико при небольших степенях насыщения полюсных наконечников.

Вейсс и Форрер измеряли этот эффект посредством катушки с большим числом витков, занимавшей такой же объем, как и образец.

Как показал Фалло́ [289], эта поправка для полей в 20 000 э может достигать значительной величины.

Метод Вейсса и Форрера позволяет проводить измерения с большой точностью в широком диапазоне температур и значений интен-

сивности поля, однако для этого требуется тщательный учет действия „магнитного изображения“. При температурах, превышающих 400°C , измерения становятся мало надежными из-за нагревания катушек C_1 и C_2 .

Индукционный метод Е. И. Кондорского и Л. Н. Федотова [240]. Метод этот отличается от метода Вейсса и Форрера прежде всего тем, что электромагнит заменен безжелезным соленоидом с масляным охлаждением (рис. 115а). Внутренний диаметр соленоида 40 мм. В средней его части можно получать, как отмечают авторы, поля до 6000 э, с однородностью в пределах до $0,5\%$, а на длине 100 мм (при диаметре 20 мм) такой соленоид позволяет получить поле в 10 000 э.

Применение соленоида в методе Е. И. Кондорского и Л. Н. Федотова исключает необходимость введения поправки на действие „магнитного изображения“, прецизионное определение которой затруднительно. Описанная авторами установка (рис. 115б) рассчитана на измерения при низких температурах. Этот метод из-за нагревания баллистической катушки непригоден для очень высоких температур, подобно методу Вейсса и Форрера.

Динамический метод Поттера [241]. Метод Поттера представляет собою не что иное, как вариант описанного нами выше (см. стр. 145) метода Капицы и Вебстера, приспособленный для измерения намагниченности ферромагнетиков. В однородном поле электромагнита помещается жестко закрепленный исследуемый образец в виде шарика.

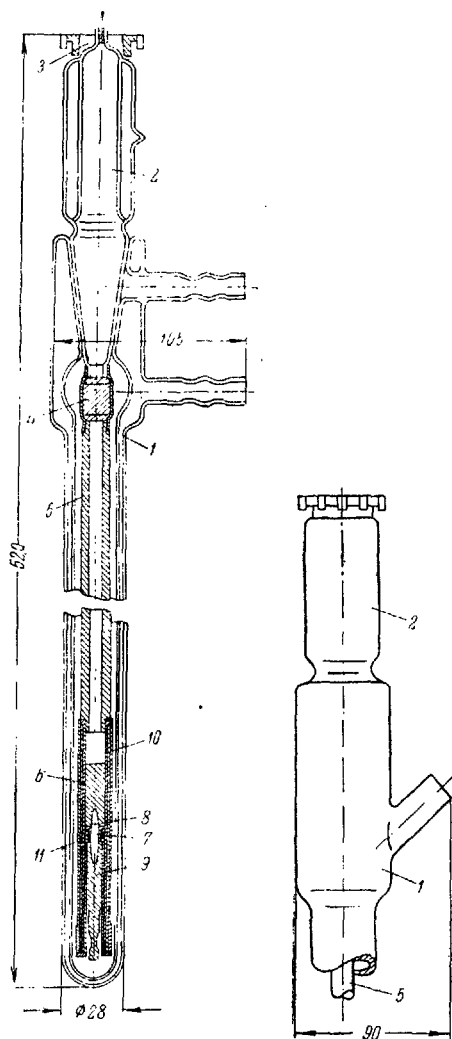


Рис. 115б. Измерительная вставка.

1 — мягкий лызор для жидкого водорода, 2 — вакуумный шиф, 3 — клеммник, 4 — гибкое сочленение, 5 — текстолитовая стойка, 6 — платиновый термометр сопротивления, 7 — баллистическая катушка, 8 — образец, 9 — нижняя латунная пробка, 10 — нагреватель, 11 — верхняя латунная пробка.

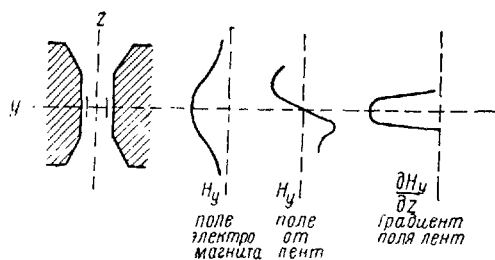
В однородном поле электромагнита помещается жестко закрепленный исследуемый образец в виде шарика.

Вблизи образца располагается катушечка с током, подвешенная на весах Сёксмита (описание весов Сёксмита см. стр. 147). Намагничивание образца нарушает однородность поля и создает силу притяжения или отталкивания, действующую на катушечку. Эта сила измеряется весами Сёксмита. Образец укрепляется на кварцевом шлифе. Для проверки действия „магнитного изображения“ Поттер применил маленький монокристалл железа. Поскольку монокристалл железа достигает насыщения уже в полях порядка нескольких сотен эрстед, кристалл был, очевидно, намагничен до насыщения. Так, например, удалось определить, что при увеличении поля с 7000 до 12800 э его действие на весы благодаря эффекту „магнитного изображения“ возрастает на 0,5%.

Описываемый метод неприменим при высоких температурах, но он обладает тем преимуществом, что образец в нем неподвижен и может быть подвергнут различным воздействиям.

Динамический метод Сёксмита [241]. Образец подвешивается на пружинных весах Сёксмита, измеряется действующая на него сила

$$F_z = \sigma m \frac{dH_y}{dz},$$



где σ — намагниченность 1 г вещества в поле H_y , m — масса образца.

Существенной особенностью метода является способ получения сильного магнитного поля с небольшим вертикальным градиентом, достаточно постоянным в пределах смещения образца.

Рис. 116. Схема распределения магнитного поля в установке Сёксмита.

Полюсные наконечники (рис. 116) имеют большой диаметр 10 см и малый 5 см; раздвинутые на 2,2 см, они создают равномерное поле. Между полюсами расположены две изолированные медные ленты (вдоль горизонтальной оси x , перпендикулярной к чертежу). Ленты включены последовательно, но навстречу друг другу, и питаются постоянным током. Таким образом, создаваемое ими магнитное поле H_x

в центре равно нулю. Градиент этого поля $\frac{dH_x}{dz}$ имеет плоский максимум в центре и меняется меньше чем на 0,0005, в пределах 1 мм посередине между полюсным пространством. Вдоль оси x градиент поля $\frac{dH_x}{dz}$ имеет минимум в центре, поэтому в отношении смещений по горизонтали x образец находится в неустойчивом равновесии.

Для того чтобы воспрепятствовать образцу перемещаться иначе как вдоль оси z , рекомендуется укрепить плоские спирали.

Описываемый метод позволяет измерять намагниченность насыщения в зависимости от температуры вплоть до очень высоких температур. Он требует введения поправки на действие „магнитного изображения“. Точность метода существенным образом зависит от точности определения зависимости градиента поля от силы тока в лентах, а также и от стабильности весов. Предложенный Сёксмитом метод получения сильного поля с малым градиентом может быть, разумеется, использован при измерении силы другими приборами, отличными от пружинных весов Сёксмита.

§ 2. Метод определения ферромагнитной точки Кюри (метод Фалло и Форрера [242, 243])

Если положение ферромагнитной точки Кюри требуется определить с большой точностью, то необходим такой метод измерения намагниченности, при котором точка Кюри отмечается достаточно резко и определено на кривой, выражающей зависимость намагниченности от температуры.

Аппарат, разработанный Фалло по предложению Форрера (рис. 117), измеряет пару сил, действующую на исследуемый образец в магнитном поле, по закручиванию нити. Подвижная система $ABCD$ подвешена на двух жестких металлических нитях ah и cd , диаметром около 0,2 мм, укрепленных на прочной подставке в точках a и d .

Образец в форме грубо выточенного цилиндра находится в однородном магнитном поле MM и расположен таким образом, что ось его составляет с направлением поля угол около 45° . Образец находится в массивном серебряном цилиндре A , жестко связанном с подвижной системой посредством стерженька BD из немагнитного нихрома (обладающего весьма низкой теплопроводностью) или из кварца. Небольшая электрическая печка T , закрытая сверху, покрывает цилиндр A . Внизу на подвижной системе находится демпфер из двух слюдяных пластинок, погруженных в жидкость. Для зеркального отсчета служит зеркальце Z .

Момент пары сил, действующей на образец, равен

$$K = m\tau^2(N_2 - N_1) \sin \varphi \cos \varphi, \quad (\text{IV. 1})$$

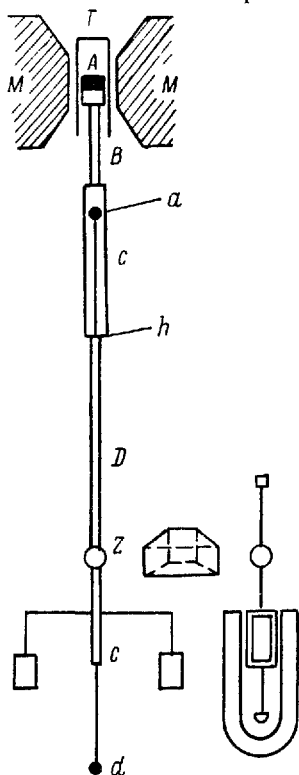


Рис. 117. Схема установки Фалло и Форрера.

где φ — угол между осью образца и направлением поля, N_1 и N_2 — соответственно коэффициенты размагничивания вдоль и перпендикулярно оси цилиндра, m — масса цилиндра. K имеет максимальное значение при $\varphi = 45^\circ$.

Для измерений подбирается поле H , при котором размагничивающее поле образца $N_1\sigma$ приблизительно компенсирует внешнее поле H .

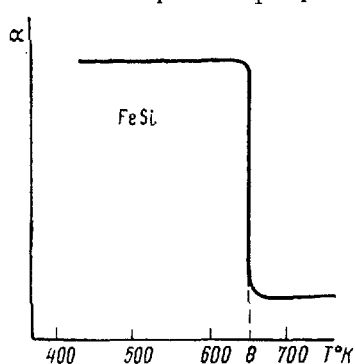


Рис. 118. Примерный график, полученный на установке Фалло и Форрера.

Авторы указывают, что для этой цели подходит $H = 400\text{—}500$ э.

Поворот системы отмечается путем зеркального отсчета. Отклонения, происходящие в горизонтальной плоскости, отмечаются благодаря призме Лиссажу посредством вертикальных смещений „зайчика“. Луч света, прошедший призму, падает на зеркальце гальванометра, к которому присоединен термоэлемент, служащий для измерения температуры образца.

Световое пятнышко проектируется на удаленное матовое стекло, чем достигается значительное увеличение отклонений системы. При этом вертикальные смещения пятнышка соответствуют изменениям намагниченности, а горизонтальные — температурам.

Благодаря компенсации внешнего поля размагничивающим полем образца получается горизонтальная прямая с резким вертикальным падением в точке Кюри (рис. 118).

Хотя метод отсчета позволяет фотографировать кривые, но это не всегда рационально, так как требуется убедиться, что наблюдается действительно точка Кюри, а не точка аллотропического превращения. Для этой цели необходимо несколько раз пройти туда и обратно по шкале температур вблизи данной точки и убедиться в обратимости превращения.

Описываемый метод применим тогда, когда интересуются только положением точки Кюри, а отнюдь не ходом намагниченности.

ГЛАВА II

СИЛЬНОМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА С ФЕРРО- И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

§ 1. Проблемы, подлежащие рассмотрению

При изложении закономерностей, связывающих магнитные свойства сильномагнитных веществ с их строением, мы вынуждены ограничиться только теми свойствами и процессами, которые не зависят от структуры областей самопроизвольной намагниченности. Причиной этого, как мы уже указывали в разд. I, гл. III, является то обстоятельство, что структура областей самопроизвольной намагниченности крайне чувствительна не только к малейшим изменениям кристаллической решетки, вызванным механическими воздействиями, и к наличию ничтожных количеств примесей, но она даже чрезвычайно чувствительна к самому характеру распределения как внутренних напряжений, так и примесей. К сожалению, современная физика не располагает пока надежными средствами для определенной и достаточно четкой характеристики каждого из многочисленных состояний твердого тела, возникающих из этого многообразия.

Физика магнитных процессов, зависящих от структуры областей, достигла за последние годы больших успехов в области понимания характера отдельных видов этих процессов. Но пока еще нет возможности проследить их закономерную зависимость от строения конкретных образцов прежде всего потому, что самые детали их строения остаются недостаточно определенными и нередко меняются во время самих процессов. Иными словами, мы пока не видим возможности извлечь определенные закономерные зависимости между особенностями строения и теми магнитными свойствами, которые связаны со структурой областей самопроизвольной намагниченности.

Превосходное систематическое изложение современного состояния этих вопросов читатель найдет в монографиях С. В. Вонсовского „Современное учение о магнетизме“ [5] и С. В. Вонсовского и Я. С. Шура „Ферромагнетизм“ [9].

Поэтому в дальнейшем мы ограничимся изложением только некоторых вопросов.

§ 2. Природа и строение элементарных магнетиков

Определить природу и строение элементарного магнетика — это значит решить вопрос о том, является ли элементарным магнетиком орбитальное движение электронов, или сочетание спинов электронов, или результирующий момент спинов и их орбит, или атом как целое и т. д. и т. п.

Для решения вопроса о природе и строении элементарного магнетика в том смысле, как это только что указывалось, необходимо определить связь между магнитным моментом $\mathbf{p}$ и моментом количества движения $\mathbf{q}$ элементарного магнетика.

Определение этой величины и интерпретация соответствующих опытов не являются столь тривиальным вопросом, как это иногда предполагается. Поэтому мы здесь рассмотрим методику и результаты магнетомеханических, ги-

ромагнитных и магнорезонансных исследований. При этом мы будем опираться на теоретические соображения, изложенные в разд. I, гл. III, § 8. Мы должны иметь в виду то обстоятельство, что величина g' , определяемая из магнетомеханических и гиромагнитных опытов, и величина g , определяемая из ферромагнитного резонанса, в принципе не идентичны.

Итак, обратимся, прежде всего, к рассмотрению исследований магнетомеханических эффектов.

Эффект Барнетта [244, 245]. В наиболее прецизионных исследованиях, осуществленных самим Барнеттом, вращающиеся образцы (роторы) представляли собой цилиндры длиной 30—31 см и диаметром

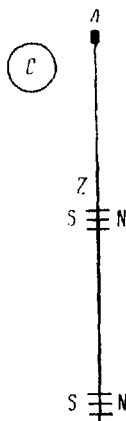
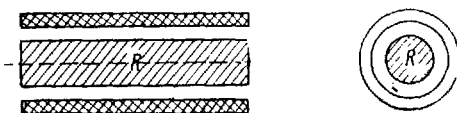


Рис. 119. Схема установки для измерения эффекта Барнетта в двух проекциях.

2,25—3,34 см. Образец располагался перпендикулярно к магнитному меридиану и приводился во вращение вокруг собственной оси. Земное магнитное поле тщательно компенсировалось особыми катушками. Числа оборотов составляли от 9 до 61 об/сек. Таким образом достиглось

$$H_{\text{эфф}} \cong 10^{-5} - 10^{-6} \text{ э.}$$

Для измерения намагниченности ротора R служил астатический магнетометр A (рис. 119).

Параллельно ротору R располагался совершенно подобный ему неподвижный стержень C , служивший для компенсации флуктуаций земного магнитного поля. На ротор была надета обмотка. Пропуская ток по этой обмотке, можно было определять восприимчивость ротора в полях порядка величины $H_{эфф}$.

Эффект Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса. Мы здесь опишем два метода измерения этого эффекта, давшие наиболее прецизионные результаты. Обратимся сначала к компенсационному методу измерения (рис. 120) [244, 245].

На тонкой кварцевой нити подвешивается цилиндрический образец M диаметром около 0,3 см и длиной около 20 см. На продолжении оси образца внизу укреплены горизонтальный магнитик NS , под ним демпфер D , погруженный в масло. Образец M окружен катушкой K_1 , питаемой переменным током с периодом, равным периоду собственных крутильных колебаний всего подвеса. Таким образом, благодаря магнетомеханическому эффекту возбуждаются крутильные колебания образца. Эти колебания компенсируются следующим образом. Переменный ток в катушке K_1 индуцирует во вторичной обмотке K_2 переменный ток, который питает горизонтальную катушку K_3 , охватывавшую магнитик NS . Переменное горизонтальное магнитное поле катушки K_3 , действуя на магнитик NS , приводит весь ротор в крутильные колебания. Подбирая условия, можно добиться, чтобы переменное поле катушки K_3 создавало всегда колебания, противоположные по фазе магнетомеханическому эффекту.

Регулируя электросопротивления во вторичном контуре, можно, таким образом, полностью скомпенсировать момент пары сил, действующей на ротор.

Зная магнитный момент магнитика NS и измеряя силу тока в нижней катушке K_3 , можно, очевидно, посредством компенсации измерить пару сил, действующую на ротор.

Во избежание побочных эффектов вся установка окружается большой катушкой, поле которой должно компенсировать земное магнитное поле.

Обратимся теперь ко второму методу измерения данного эффекта [249]. В этом методе отклонение подвешенной системы не компенсируется, а, напротив, измеряется. Намагничивающий соленоид насажен непосредственно на образец, представляющий собою цилиндр диаметром 1,5 см и длиной 22 см. Горизонтальная и вертикальная

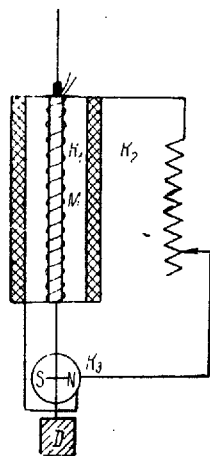


Рис. 120. Схема установки для компенсационного измерения эффекта Эйнштейна — де-Хааса.

Коэффициент g' из магнетомеханических явлений у металлов и сплавов

Вещество	Эффект Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса				Эффект Барнетта [244]
	компенсационный метод [245]	метод измерения отклонений [246]	метод измерения отклонений при автоматическом резонансе		
			цилиндрические образцы [252]	сферические образцы [253]	
Fe	1,923 ± 0,01 *)	1,945 ± 0,002	2,008 ± 0,007 ***)	—	1,82 ± 0,05
Co	1,935 ± 0,002	1,872 ± 0,008	—	—	1,84 ± 0,02
Ni	1,835 ± 0,02	1,855 ± 0,004	1,996 ± 0,003 ***)	1,97 ± 0,01	1,905 ± 0,03
FeNi (50%)	1,901 ± < 0,02	—	—	—	—
Пермаллой	1,901 ± 0,02	—	—	—	—
	1,905 **) ± 0,02	—	—	—	—
	2,01 ***) ± 0,02	—	—	—	—
Слав Гейслера (MnCu ₂ Al)	1,99 ± 0,02	—	—	1,99 ± 0,01	—
CrTe	—	—	—	—	—
Супермаллой	—	1,941 ± 0,002	—	1,84 ± 0,02	1,98 ± 0,02
Fe-Ni	—	—	1,988 ± 0,017 ***)	—	—
Fe ₃ Ni	—	—	2,070 ± 0,072, ***)	—	—
Fe-Co	—	—	1,998 ± 0,015 ***)	—	—
Fe-Co-Ni	—	—	2,017 ± 0,022 ***)	—	—

*) Очень чистый.

**) Мелкокристаллический.

***) Крупнокристаллический.

составляющие земного магнитного поля тщательно компенсируются посредством катушек Гельмгольца.

Колебания образца измерялись с помощью оптической системы, в которой длина светового луча достигала в некоторых опытах 16 м. Ввиду малости эффекта точность этого метода тем больше, чем ближе период переменного тока к периоду собственных свободных колебаний.

Максимальная амплитуда этих периодов наблюдается при полном совпадении. Для того чтобы обеспечить совпадение периодов, Кеттерё и Шеррером [248, 247] было предложено автоматическое устройство, в котором световой зайчик от зеркальца, прикрепленного к подвесу с испытуемым образцом, падает на фотоэлементы, управляющие зажиганием тиратронов, включенных в цепь намагничивающего соленоида. Это устройство было использовано И. К. Кикоиным и С. В. Губарем [248] (для исследования сверхпроводников), А. Мейэром [253] и Ф. М. Гальпериным и Т. М. Перекалиной [253]. В то время как А. Мейэр применял тонкие цилиндрические образцы, И. К. Кикоин и С. В. Губарь, как и Ф. М. Гальперин и Т. М. Перекалина, применяли образцы сферические.

С помощью всех этих магнетомеханических методов получены были данные, приведенные в табл. 60а. На наибольшую точность претендуют данные Скотта [249].

Таблица 60 б

Коэффициент g' из магнетомеханических явлений у окислов и сульфидов

Вещество	g'	Эффект Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса
Fe_3O_4 (магнетит)	$2,01 \pm 0,10$	Метод измерения отклонений [251]
То же	$1,96 \pm 0,06$	
Fe_2O_3	$1,96 \pm 0,05$	То же [250]
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$1,94 \pm 0,04$	
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$1,94 \pm 0,04$	
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	$1,92 \pm 0,04$	
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$1,94 \pm 0,04$	
Fe_nS_m (пирротит)	$0,63 \pm 0,01$	Метод измерения отклонений при автоматическом резонансе [246]

Из табл. 60а видно, что числовые значения g' ферромагнитных металлов очень близки к двум, т. е. к значению $g_{\text{спин}}$. Однако почти все значения g' , полученные и Барнеттом [245] и Скоттом [249], несколько меньше двух. Это обстоятельство интерпретировалось до сих пор как общепризнанное доказательство некоторого участия

орбитальных моментов, т. е. спин-орбитального взаимодействия. Однако недавно Мейэр^[252] получил из измерений эффекта Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса значения g' , почти точно совпадающие с $g_{\text{спин}}$. Все образцы, исследованные Мейэром, являлись крупнокристаллическими и состояли из нескольких зерен. Затем Барнетт^[254] произвел измерения с крупнокристаллическим образцом пермаллоя и получил g' , также равное $g_{\text{спин}}$. Барнетт обратил внимание на то, что в этом крупнокристаллическом образце все побочные эффекты, осложняющие обычно процесс измерений, крайне малы. Точно такой же пермаллой, но мелкокристаллический, приводит к значению g , отличающемуся от $g_{\text{спин}}$ на 5%.

Как видно из табл. 60 а, $g' \cong g_{\text{спин}}$ также для сплавов Гейслера, у которых носителем ферромагнетизма является, повидимому, ион Mn^{++} , находящийся в S -состоянии и, следовательно, лишенный спин-орбитального взаимодействия. Такое же согласие между g' и $g_{\text{спин}}$ следовало бы ожидать и для $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 60 б). Но точность опытов Рэй-Чэудхури^[250], видимо, не высока.

Эти факты показывают, по нашему мнению, что большинство авторов значительно переоценивали до сих пор точность гиромагнитных измерений. К этому заключению приводит нас то обстоятельство, что почти одинаковые по своему составу образцы и, притом, почти не отличающиеся по своим магнитным свойствам обнаруживают огромные различия в g' . Так, например, Барнетт нашел из эффекта Барнетта для железа „Армко“ $g' = 1,94$, а для весьма чистого железа „Иенсен“ $g' = 1,83$. Совершенно невозможно допустить, чтобы эти образцы столь сильно отличались друг от друга в отношении спин-орбитального взаимодействия.

Несколько лучше обстоит дело с результатами эффекта Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса, но и в этом случае разброс экспериментальных данных весьма велик и притом тем больше, чем больше магнетострикция и гистерезисные явления. Так, для чистого железа данные наиболее прецизионных исследований Барнетта колеблются от 1,91 до 1,94^[255], т. е. в пределах 1,5%. Однако для сплава Fe—Co (20% Co) значения g' колеблются уже от 1,92 до 1,99, т. е. в пределах 3,5%. Барнетт использовал специальные приемы, чтобы исключить влияние магнетострикции, гистерезисных и других побочных эффектов. Однако, повидимому, эта компенсация не удавалась полностью и, возможно, во всех измерениях оставалась еще некоторая систематическая ошибка, снижавшая численные значения g' на несколько процентов против $g_{\text{спин}} = 2,00$.

Возможно, по нашему мнению, что таким источником погрешности служила небольшая анизотропия в строении образца. Наличие анизотропии должно повлечь за собою при не слишком сильных полях появление в образце горизонтальной составляющей намагниченности, причем эта составляющая меняется синхронно с вертикальной составляющей.

Таким образом, приведенные в табл. 60а значения g' , измеренные на ферромагнитных металлах из гиромагнитных эффектов, оказываются недостаточно точными для того, чтобы можно было на их основании сказать что-либо определенное о спин-орбитальном взаимодействии. Они свидетельствуют лишь о том, что элементарным магнетиком является прежде всего спин электрона.

Еще менее точны данные, приведенные в табл. 60б и относящиеся, в основном, к ферритам. Сёксмит [261] считает погрешность своих опытов с Fe_3O_4 равной 10%. Что касается измерений Рэй-Чэудхури, то, к сожалению, они изложены в оригинальной заметке столь сжато, что нет никакой возможности убедиться в их точности, на что в литературе уже указывалось.

Поэтому мы полагаем, что и в отношении ферритов и других окислов вопрос о реальности отклонения g' от $g_{\text{спин}} = 2,00$ остается пока открытым.

Гиромагнитный эффект Барнетта — Эйнштейна. *)

Этот эффект был открыт лишь недавно и впервые описан Барнеттом и Джиамбоми [266] под названием „нового гиромагнитного эффекта“. Теория его дана на стр. 73. Постановка эксперимента здесь существенно отличается от обоих предыдущих тем, что исследуемый образец остается в покое.

Схема установки представлена на рис. 121. Образец M помещен внутри большого соленоида B , который создает сильное поле H_z (перпендикулярно плоскости чертежа), доводящее образец до насыщения.

Внутри соленоида B расположена катушка KK , ось которой параллельна оси x . На образец надета катушка DD , ось которой параллельна оси y . В катушку KK подается слабый переменный ток. Частота выбрана сравнительно низкой для того, чтобы за время одного периода успели протечь все процессы, т. е. чтобы период был велик по сравнению со временем релаксации всех ферромагнитных процессов. Опыты Барнетта и Джиамбоми производились при частотах порядка 20 и 30 кГц. Катушка DD предназначена для измерения переменной намагниченности σ_y . Во избежание потерь на токи Фуко исследуемые образцы были спрессованы из ферромагнитной пыли. Они имели форму стержней длиной в 25 см и диаметром в 1,41 см. Соленоид B создавал поле напряженностью до 2700 э. Исследовались пермаллой и железо в виде спрессованного порошка.

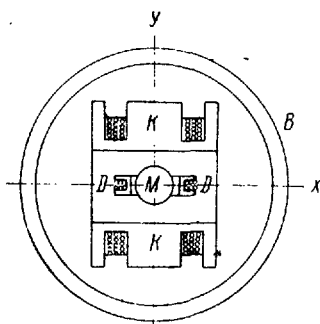


Рис. 121. Схема установки для наблюдения эффекта Эйнштейна — Барнетта.

*) Это название эффекта дано нами. По словам Барнетта, идея опыта предложена впервые А. Эйнштейном в беседе с ним.

Поскольку образец представляет собою расположенный вдоль оси z длинный цилиндр сравнительно малого диаметра, то размагничивающий коэффициент N в направлении осей x и y близок к 2π (но не равен 2π). Авторы работы принимают

$$N_x = N_y = 2\pi(1 - \delta), \quad (IV. 2)$$

где δ мало по сравнению с единицей.

Полагая, что образец изотропен, так что $\mu_x = \mu_y = \mu_z$, находим намагниченность вдоль оси y равной:

$$\sigma_y = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\mu_x - 1}{\mu_x + 1} \right) (1 + \delta) H_{y\text{эфф}}. \quad (IV. 3)$$

Но

$$H_{y\text{эфф}} = \gamma \omega_y = \gamma \frac{d\vartheta}{dt}, \quad (IV. 4)$$

где

$$\vartheta = \frac{\sigma_x}{\sigma_z} = \frac{1}{2\pi\sigma_z} \left(\frac{\mu_x - 1}{\mu_x + 1} \right) (1 + \delta) H_x \quad (IV. 5)$$

при

$$H_x \ll H_z.$$

Итак:

$$\sigma_y = \frac{\gamma}{4\pi^2\sigma_z} \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right) (1 + 2\delta) \frac{dH_x}{dt}. \quad (IV. 6)$$

Полагая $H_x = H_{x0} \sin \omega t$, получаем

$$\sigma_y = \frac{\gamma \omega}{4\pi^2\sigma_z} \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right)^2 (1 + 2\delta) H_{x0} \cos \omega t. \quad (IV. 7)$$

Таким образом при $\gamma = g' \frac{e}{2m_0c}$ было получено для пермаллоя $g' = 2,01 \pm 0,16$, для железа $g' = 2,04 \pm 0,22$.

Точность значения g' для железа невелика, так как в намагничивающих полях до 2700 э не удавалось довести железо до насыщения. Точность этих измерений ниже точности измерений в опытах по эффекту Барнетта и по эффекту Ричардсона — Эйнштейна — де-Хааса.

Исследование эффекта Барнетта — Эйнштейна не решает пока поставленной задачи. Вопрос о реальности отклонений g' от $g_{\text{опан}}$ остается открытым. Однако мы изложили подробно этот эффект потому, что, как нам представляется, он может дать более надежные данные, чем оба предыдущих эффекта. В самом деле, этот „новый“ эффект выгодно отличается от обоих указанных эффектов прежде всего тем, что в нем образец покоится. Благодаря этому обстоятельству упругие, магнитоупругие и гистерезисные эффекты не могут оказывать на него серьезное влияние, если только период переменного поля достаточно велик по сравнению со временем релаксации всех этих эффектов. Эффект Барнетта — Эйнштейна, осуществленный при частотах порядка $2-3 \cdot 10^4$ гц, весьма далек вместе с тем

от явлений ферромагнитного резонанса, имеющего специфически квантовый характер.

Ферромагнитный резонанс. Природа элементарных магнетиков может быть определена из измерения величины g путем изучения ферромагнитного резонанса (разд. I, гл. III, стр. 76), т. е. избирательного поглощения радиоволн циклической частоты

$$\omega = g \frac{e}{mc} H',$$

где H' — постоянное магнитное поле, действующее внутри образца. Численное значение H' , как мы видели, зависит от формы и особенностей кристаллической анизотропии образца. Эффект ферромагнитного резонанса при слабом поле H' зависит от структуры областей самопроизвольной намагниченности, которая, в свою очередь, существенно меняется от малейших воздействий на кристаллическую решетку и от ничтожных примесей. Поэтому определение g необходимо проводить при достаточно сильных внешних полях, когда образец близок к состоянию насыщения. Сама величина g , как было показано в разд. I, отлична от измеренной в магнетомеханических и гиромангнитных опытах величины g' . В простейшем случае —

$$g' = 4 - g.$$

Таким образом, если магнетизм данного тела обусловлен исключительно спиновыми моментами, то g и g' должны быть равны между собою.

Опытные данные по определению g из ферромагнитного резонанса приведены в табл. 61.

Анализируя эти экспериментальные данные, можно прежде всего видеть, что наиболее точным является значение g для поликристаллического $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [264]. Поскольку в этом марганцевом феррите имеются лишь ионы Fe^{+++} и Mn^{++} , находящиеся в S -состоянии, то спин-орбитальное взаимодействие здесь не может существовать. Действительно, измеренное $g = 1,997 \pm 0,003$, т. е. почти точно равно $g_{\text{спин}} = 2,00$.

Очевидно, что это же численное значение для g следует ожидать и из измерений над Mn , Zn -ферритами, поскольку Zn^{++} лишен момента вовсе. То обстоятельство, что из измерений В. Ягера, Ф. Меррита и Ш. Гийо [266] для Mn , Zn -ферритов получается $g = 2,01 - 2,06$ вместо 2,0, показывает, что в них имеется какая-то систематическая ошибка, приводящая к завышению всех данных g для этих ферритов примерно на 3%. Действительно, например, у $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ следовало бы также ожидать, что g будет равно $g_{\text{спин}}$, между тем эти измерения дают 2,06.

Таким образом, повидимому, существует какой-то все еще неучтенный источник погрешности в высокочастотных измерениях ферромагнитного резонанса, влекущий за собою завышение величины g .

Таблица 61

Коэффициент g из ферромагнитного резонанса

Вещество	g	Литература	Вещество	g	Литература
Fe (монокристаллический)	$2,0 \pm 0,01$	[257]	NiO · Fe ₂ O ₃	2,21	[266]
Co	2,22	[28]	MgO · Fe ₂ O ₃	2,03 — 2,06	[266]
Ni	$2,20 \pm 0,04$	[262]	Mn, Zn-ферриты	2,01 — 2,06	[266]
Gd	1,94 (ферромагнитный)	[268]	(при различных концентрациях Mn и Zn)		
	$1,95 \pm 0,03$		NiO · Fe ₍₂₋₃₎ Al ₅ O ₃		[270]
	(парамагнитный)		(при — 196° C)		
Пермаллой	$2,05 \pm 0,03$	[258]	при δ :		
(молибденистый)			0	2,3	
Супермаллой	2,17	[259]	0,25	2,7	
	$2,10 \pm 0,03$	[263]	0,5	6,9	
Сплав Гейслера	2,01	[260]	0,63	3,8	
(26% Mn, 61% Cu, 13% Al)			0,75	1,5	
			1,50	1,5	
Магнетит Fe ₃ O ₄	$2,09 — 2,13 \pm 0,04$	[260]	1,75	1,4 и 4,0 (?)	
Ферриты:			Li _{0,5} Cr _{1,25} Fe _{1,25} O ₄		[271]
MnO · ZnO · 2Fe ₂ O ₃	2,12 — 2,16	[263]	при $T \cong 80^\circ \text{K}$	2,0	
MnO · Fe ₂ O ₃	$1,997 \pm 0,003$	[266]	при $T^\circ \text{K}$:		
NiO · Fe ₂ O ₃	$2,23 \pm 2,27$	[269]	263	~ 1,5	
(монокристалл)			311	(экстрапол.) 0	
NiO · Fe ₂ O ₃	$2,16 \pm 2,30$	[269]	337	> 6	
(поликристалл)			350	~ 4	
NiO · Fe ₂ O ₃	$2,2 \pm 0,2$	[265]	400	~ 2,5	
(монокристалл)					

Эта причина действует особенно сильно в некоторых установках. Так, например, по измерениям Хьюитта [263], в Mn, Zn-ферритах g достигает 2,12—2,16 вместо 2,00.

Если исправить все данные [266] на 3%, то для NiO · Fe₂O₃ находим $g \cong 2,15$. Такое же примерно значение g получено и для металлического никеля ($2,20 \pm 0,04$). Впрочем, согласно [3,2] у Ni, Zn-ферритов и Mn, Zn-ферритов $g = 2,2$ как для никелевого, так и для марганцевого феррита. Из приведенных рассуждений явствует, что такой результат в отношении Mn, Zn-феррита довольно сомнителен.

Эти же авторы получили для парамагнитного чистого $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ $g = 1,9$, хотя и здесь (Fe^{++}) следует ожидать $g = 2,00$. Повидимому, истинная точность измерений Бельджерса и Польдера [2,2] не превосходит $10^0\%$, и, следовательно, полученное ими значение для Ni , Zn -ферритов ($g = 2,2$) также сомнительно.

Следует отметить, что найденное для сплава Гейслера [260] значение $g = 2,01$ в пределах точности измерений совпадает с $g_{\text{спин}}$. Это свидетельствует о том, что носителем ферромагнетизма по всей вероятности здесь является ион Mn^{++} .

Несомненный интерес представляет полученное недавно значение g для металлического гадолиния [2,3]. В ферромагнитном состоянии, при температуре -196°C , т. е. далеко от точки Кюри (16°C), $g = 1,94$.

Выше точки Кюри, на большом интервале температур, у парамагнитного гадолиния $g = 1,95 \pm 0,03$. Интересно отметить, что из намагниченности насыщения для Gd вычисляется $g = 1,96$, а из парамагнитной восприимчивости $g = 1,99$. Таким образом, в гадолинии $g = g_{\text{спин}}$ с точностью до 30% .

В некоторых случаях численное значение g является весьма сложной функцией состава, строения и состояния вещества. Так, например, в феррите $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{1,25}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_4$ (рис. 122) g сложным образом зависит от температуры [27]. В ферритах намагниченность насыщения характеризуется разностью моментов насыщения двух подрешеток, ориентированных взаимно противоположно. В данном феррите имеется существенная особен-

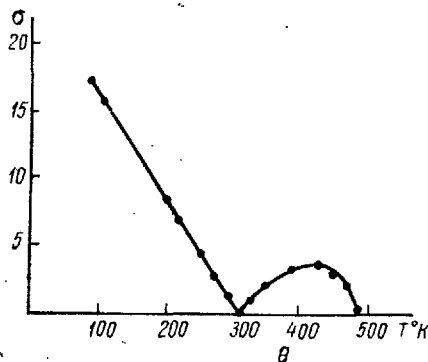


Рис. 123. Температурная зависимость намагниченности σ феррита $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{1,25}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_4$.

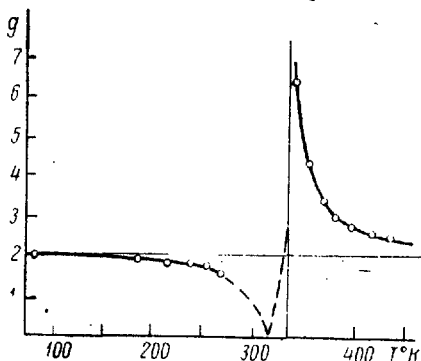


Рис. 122. Коэффициент g феррита $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{1,25}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_4$ в зависимости от температуры.

ность. Поскольку температурный ход намагниченности в двух подрешетках неодинаков, то при некоторой температуре (310°K) оба момента компенсируются, и, как это видно из рис. 123, намагниченность падает до нуля.

* Если в случае $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{1,25}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_4$ наблюдается температурная аномалия g , то в $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_{(2-\delta)}\text{Al}_\delta\text{O}_3$ обнаружена сходная аномалия g в зависимости от состава (т. е. от δ).

В разд. I, гл. III, был рассмотрен теоретически процесс резонанса в ферромагнитном кристалле, состоящем из двух вставленных друг в друга подрешеток с различными моментами p атомов (ионов), обладающих различными значениями g .

Уагнес [26] применил эту теорию к случаю $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_{(2-\delta)}\text{Al}_\delta\text{O}_3$, приняв $g_1 = 2,3$ для иона Ni^{++} , а $g_2 = 2,00$ для Fe^{+++} и полагая, что в зависимости от величины δ ионы перераспределяются между подрешетками. Что такое перераспределение действительно происходит, явствует из данных о магнитном насыщении (см. § 5).

Сравнение теоретических расчетов Уагнеса с опытными данными приведено на рис. 124.

Вряд ли можно ожидать, что расчет, основанный на столь грубом приближении, как представление о двух строго фиксированных вставленных друг в друга решетках, даст полное согласие с экспериментальными результатами. Во всяком случае, сопоставление с опытом

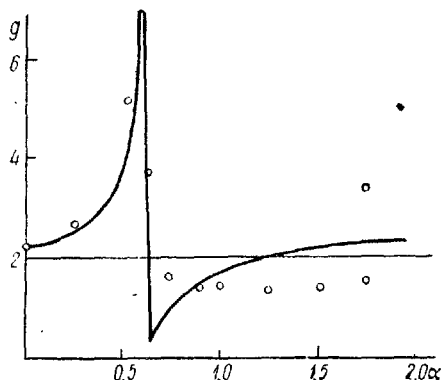


Рис. 124. Значения g для $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_{(2-\delta)}\text{Al}_\delta\text{O}_3$ в зависимости от δ .

Сплошная линия — теория Уагнеса, кружки — экспериментальные точки.

показывает, что общий ход и резко аномальные значения g могут быть объяснены на основе этого предположения.

Соотношение между g' и g . За последние годы в литературе неоднократно дискутировался вопрос о том, справедливо ли теоретически выведенное соотношение

$$2 - g' \simeq g - 2.$$

Большинство авторов пришли к выводу, что это соотношение не соблюдается и что эмпирически

$$g - 2 > 2 - g'.$$

Однако это заключение не является обязательным, если учесть, что опыты производились на совершенно различных образцах, и если принять во внимание приведенное выше рассмотрение опытных данных.

В самом деле, изучение табл. 59 и 60 приводит нас к выводу, что разница между g' и $g_{\text{ср}}$, составляющая примерно около 10%, возможно, не является реальной, а вызвана побочными эффектами в образце при магнетомеханических экспериментах.

С другой стороны, точность измерения g из магнеторезонансных опытов лишь в отдельных случаях превосходит 10%.

Поэтому можно утверждать, что соотношение Киттеля соблюдается с точностью до 10%. Важно, что, например, для сплава Гейслера (табл. 59 и 61)

$$g' \cong g = g_{\text{спин}},$$

как и следовало ожидать в отношении ионов Mn^{++} .

Из всего изложенного выше следует, по нашему мнению, что количественная проверка современных детальных представлений о природе элементарного носителя ферромагнетизма станет возможной лишь тогда, когда будут произведены опыты по гиромагнитным свойствам и по ферромагнитному резонансу на одном и том же образце, дабы исключить влияние структуры, примесей и т. д.

Поэтому нам кажутся преждевременными попытки различных авторов объяснить найденное из опытов расхождение между $(g-2)$ и $(2-g')$ путем построения различных новых гипотез относительно взаимодействия элементарных магнитиков в ферромагнетике. Напротив, нам представляется крайне важным более глубокий, чем прежде, критический анализ экспериментов и особенно постановка новых опытных исследований, в которых g и g' определялись бы на одном и том же, желательно монокристаллическом, образце.

§ 3. Природа молекулярного поля в телах с ферромагнитным взаимодействием

Уже в разд. I, гл. III, указывалось, что взаимодействие между элементарными магнитиками, служащее основной причиной сильномагнитных свойств, вызывается электрическими силами квантового характера, именуемыми „обменными“. Эти теоретические представления находят себе глубокое экспериментальное и теоретическое обоснование, которое мы здесь и рассмотрим.

В самом деле, на первый взгляд кажется, что взаимодействие между элементарными магнитиками, приводящее к самопроизвольной намагниченности ферромагнетиков в отсутствие внешнего магнитного поля, могло бы быть объяснено чисто магнитными силами между магнитными диполями. Однако нетрудно убедиться в том, что такая гипотеза несостоятельна.

Во многих ферромагнитных веществах взаимная самопроизвольная ориентация магнитиков (спинов) разрушается лишь при сравнительно высоких температурах порядка $3 \cdot 10^3 - 10^3$ °K. Средняя кинетическая энергия теплового движения при этих температурах $W_T \cong k\theta = 10^{-13} - 10^{-14}$ эрг. Если учесть, что магнитный момент элементарного магнитика имеет величину порядка одного магнетона Бора, $p = 9,2 \cdot 10^{-21}$, то становится очевидным, что магнитное взаимодействие

спинов должно разрушаться задолго до достижения температуры Кюри. В самом деле, энергию магнитного взаимодействия одного спина со всеми остальными приближенно можно представить как энергию магнетика с моментом p в некотором среднем результирующем магнитном поле $\bar{H}_i$. Следовательно, вблизи температуры Кюри Θ должно быть

$$p\bar{H}_i \cong k\Theta,$$

откуда следует, что $\bar{H}_i$ должно быть не ниже $10^6 - 10^7$ э.

Между тем среднее магнитное поле

$$\begin{aligned}\bar{H}_m &= \frac{p}{d^3} + \frac{p}{(2d)^3} + \frac{p}{(3d)^3} + \dots = \\ &= p \left(\frac{1}{d^3} + \frac{1}{8d^3} + \frac{1}{27d^3} + \dots \right). \quad (\text{IV. 8})\end{aligned}$$

Поскольку ряд этот быстро сходится, то, очевидно,

$$\bar{H}_m \cong \frac{p}{d^3}. \quad (\text{IV. 9})$$

Имея в виду, что ближайшее расстояние между атомами $d \cong 10^{-8}$, получаем для $\bar{H}_m = \frac{p}{d^3} \cong 10^4$ э.

Таким образом, среднее магнитное поле $\bar{H}_m \ll \bar{H}_i$. На это обстоятельство уже давно обратил внимание П. Вейсс [2.4]. В этой же работе П. Вейсс сообщал, что Г. А. Лоренц впервые указал на возможность электростатического происхождения тех сил, которые ответственны за появление ферромагнетизма. Тем не менее ряд авторов пытались свести взаимодействие спинов к чисто магнитному взаимодействию [2.5]. Вопрос этот был выяснен экспериментальным путем Я. Г. Дорфманом [2.6]. Идея эксперимента заключалась в следующем. Если действительно взаимодействие спинов обусловлено магнитным полем, то внутри любого ферромагнетика должно существовать среднее магнитное поле $\bar{H}_m$, порядка $10^6 - 10^7$ э. В опыте непосредственно измерялось $\bar{H}_m$ в металлическом никеле путем пропускания через тонкую никелевую фольгу пучка β -частиц. Для того чтобы поля H_m во всей толще никеля были одинаково ориентированы, фольга намагничивалась до насыщения параллельно своей плоскости в поле электромагнита. Пучок быстрых электронов, испускаемых препаратом эманаии радия, заключенным в свинцовый футляр с узкой диафрагмой, проходил сквозь никелевую фольгу и попадал на фотопластинку.

На одной и той же фотопластинке отмечались следы β -частиц, прошедших через намагниченную и через размагниченную фольгу. Расстояние между следами служило мерой внутреннего магнитного поля $\bar{H}_m$. Толщина следа на пластинке составляла около 0,2 мм. В размагниченной фольге электроны должны были проходить

последовательно через множество областей с различно ориентированными полями, так что в результате электронный пучок оказывался неотклоненным. Напротив, в парамагнитном никеле электроны на всем своем пути внутри фольги подвергались действию одинаково ориентированного поля $\bar{H}_m$, в результате чего пучок искривлялся. На рис. 125 а и б дана схема установки в двух проекциях. На рис. 125 в показан вид следов на фотопластинке. Толщина пленки d была 20 м, энергия электронов—

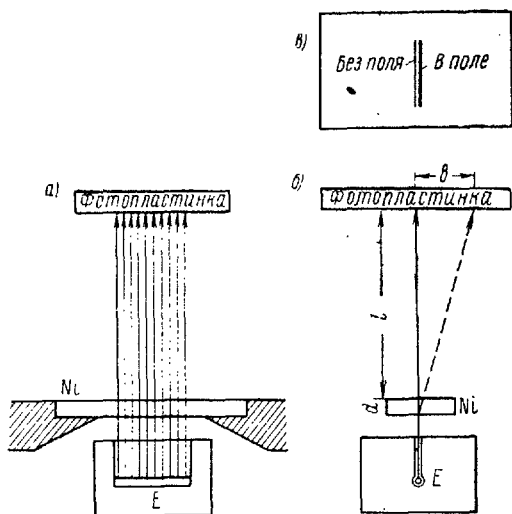


Рис. 125. Схема опыта по исследованию природы молекулярного поля в ферромагнетиках.

около 6 Мэв. Если напряженность магнитного поля внутри фольги равна $\bar{H}_m$, то расхождение следов на фотопластинке должно быть

$$b = \frac{e\bar{H}_m d}{cK} \left(l + \frac{d}{2} \right), \quad (\text{IV.10})$$

где K — количество движения электронов. Условия были подобраны таким образом, что при $\bar{H}_m = 10^6$ э отклонение b должно было составить около 10 мм.

Однако на опыте b оказалось порядка 0,3 мм, т. е. $\bar{H}_m \cong 3 \cdot 10^4$ э. Таким образом, опыт однозначно показал, что среднее внутреннее магнитное поле $\bar{H}_m$ недостаточно для создания самопроизвольной ориентации спинов в ферромагнетиках.

Следовательно, ориентация спинов вызвана взаимодействием немагнитного происхождения. Таким взаимодействием, как показывают расчеты, может быть лишь так называемое „обменное“ электрическое взаимодействие.

Вопрос о численном значении среднего поля $\bar{H}_m$, действующего внутри ферромагнетика на пронизывающую его заряженную частицу, позднее возник вновь в физике в связи с изучением отклонения космических лучей [277-279]. Некоторые авторы утверждали, что $\bar{H}_m$ может отличаться от макроскопической индукции B . Квантовомеханическое решение этой задачи было дано Ванье [280]. Он показал, что если быстрая заряженная частица пронизывает ферромагнетик, то в каждой точке своего пути она подвергается действию „истинного“ локального поля. Это локальное поле меняется в сильной степени около ориентированных спинов в областях, имеющих размер порядка комптоновской длины волны. Под эффективным внутренним полем $H_{m\text{эфф}}$ следует понимать среднее поле, действующее на частичку во время всего ее полета через ферромагнетик. Однако редкие взаимодействия летящей частицы с электроном ферромагнетика на очень близких расстояниях (соответствующие классическим „столкновениям“) могут оказать существенное влияние на величину этого среднего поля. И только в том случае, если взаимодействия со всеми точками ферромагнетика имеют одинаковый статистический вес, то $\bar{H}_m = B$. Если же между летящей частичкой и электронами ферромагнетика существуют особые силы на близких расстояниях, то $\bar{H}_m$ может отличаться от B .

Таким образом, в литературе возник вопрос о том, может ли поток заряженных частиц, пронизывающих намагниченный ферромагнетик, быть использован для измерения среднего магнитного поля $\bar{H}_m$, действующего внутри ферромагнетика. Ни один из иностранных авторов не упомянул об уже произведенном экспериментальном исследовании этого вопроса советским автором.

В последнее время этот эксперимент был вновь осуществлен Берко [281, 282] с помощью совершенных современных средств.

Как опыты по отклонению пучка космических μ -мезонов в куске железа, толщиной 15 см, так и опыты по отклонению электронов, обладающих энергией 8,8 Мэв, в листе намагниченного железо-кобальта (сплав „гиперко“) толщиной в 0,06 см привели к полному подтверждению результата, полученного ранее, т. е. $\bar{H}_m \cong B$.

Таким образом, не подлежит никакому сомнению, что молекулярное поле Вейсса не является магнитным полем по своей природе.

§ 4. Температурный ход самопроизвольной намагниченности и магнетокалорический эффект

Поскольку отличительной особенностью ферромагнетизма и некомпенсированного антиферромагнетизма является самопроизвольная намагниченность в отсутствии внешних полей, то определение величины этой самопроизвольной намагниченности, а также ее зависимости от температуры и от строения вещества представляет большой принципиальный интерес.

Однако, как известно, самопроизвольная намагниченность в отсутствии поля имеет в отдельных областях тела различное направление и ее результирующая равна нулю. Поэтому экспериментальное ее определение не может быть произведено стандартными методами измерения остаточной намагниченности.

Наиболее надежным методом определения самопроизвольной намагниченности является метод, основанный на использовании так называемого магнетокалорического эффекта, т. е. изменения температуры тела при адиабатическом изменении самопроизвольной намагниченности. Рассмотрим теорию этого эффекта.

Пусть F — свободная энергия ферромагнетика, I_0 — самопроизвольная намагниченность, рассчитанная на 1 см^3 . При изменении I_0 на dI_0 под действием внешнего поля H свободная энергия F изменится на dF :

$$dF = HdI_0.$$

Энтропия тела, соответствующая этой части термодинамического потенциала (также рассчитанная на 1 см^3), равна

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H = -H \left(\frac{\partial I_0}{\partial T}\right)_H, \quad (\text{IV.11})$$

где значок H показывает, что производная взята при постоянном H . Как указывалось в разд. I, гл. III, свободная энергия ферромагнетика может быть представлена как сумма

$$F = F_m + F_a,$$

где F_m — свободная энергия обменного взаимодействия, F_a — свободная энергия магнитной анизотропии кристалла.

Следовательно, соответствующие доли энтропии

$$S_m = -\left(\frac{\partial F_m}{\partial T}\right)_H = -H \left(\frac{\partial I_0}{\partial T}\right)_H; \quad (\text{IV.12})$$

$$S_a = -\left(\frac{\partial F_a}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_H \sum \alpha_i^2 \alpha_k^2. \quad (\text{IV.13})$$

Если поле изменяется на ΔH , то энтропия меняется на

$$\Delta S_m = -\left(\frac{\partial I_0}{\partial T}\right)_H \Delta H \quad \text{и} \quad \Delta S_a = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_H \Delta \sum \alpha_i^2 \alpha_k^2. \quad (\text{IV.14})$$

С другой стороны, $\Delta S = c_{p,I} \frac{\Delta T}{T}$, где $c_{p,I}$ — теплоемкость при постоянных давлении p и намагниченности I . Следовательно, при адиабатическом изменении внешнего поля на ΔH происходит

изменение температуры, называемое магнетокалорическим эффектом:

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{T}{c_{p,I}} (\Delta S_m + \Delta S_a) = \\ &= -\frac{T}{c_{p,I}} \left(\frac{\partial I_c}{\partial T} \right)_H \Delta H - \frac{T}{c_{p,I}} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_H \Delta \sum \alpha_i^2 \alpha_k^2 = \Delta T_c + \Delta T_a. \quad (\text{IV.15})\end{aligned}$$

Можно показать, что при $T < \Theta$

$$\Delta T_c = \frac{A}{2c_{p,I}} (I^2 - I_c^2), \quad (\text{IV.16})$$

при $T > \Theta$, когда $I_c = 0$,

$$\Delta T_c = \frac{AI^2}{2c_{p,I}}. \quad (\text{IV.17})$$

Если измерять ΔT , т. е. магнетокалорический эффект вблизи точки Кюри, то можно пренебречь ΔT_a вследствие малости энергии анизотропии, и считать $\Delta T \cong \Delta T_c$.

Таким образом, исследование величины и температурного хода I_c может быть произведено на основании изучения магнетокалорического эффекта. Графически зависимость ΔT_c как функции I^2 должна выражаться при $T < \Theta$ прямой, пересекающей ось I^2 при $I^2 = I_c^2$. При $T > \Theta$ прямая проходит через начало координат (рис. 126).

Исследование эффекта должно производиться в сильных полях, так как в противном случае происходит в основном лишь поворот существующей в ферромагнетике самопроизвольной намагниченности параллельно внешнему полю. При более сильных полях, когда процесс вращения существующей намагниченности практически уже закончен, наступает так называемый „парапроцесс“, т. е. дальнейший рост истинной

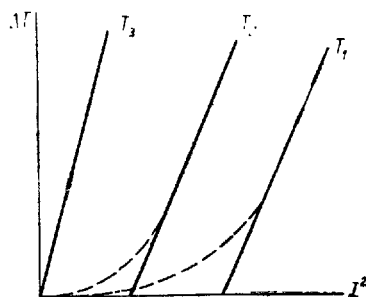


Рис. 126. Теоретическая зависимость магнетокалорического эффекта ΔT от I^2 .

$$T_3 > \Theta, \quad T_1 < T_2 < \Theta$$

намагниченности. Фактически переход от процесса вращения к парапроцессу осуществляется постепенно, и вследствие этого экспериментальная зависимость ΔT от I^2 имеет несколько иной вид (пунктир на рис. 126).

Определение интересующей нас самопроизвольной намагниченности, соответствующей данной температуре T , может быть осуществлено, если прямолинейный участок кривой достаточно велик. Тогда путем экстраполяции можно, очевидно, найти точку пересечения этой прямой с осью абсцисс.

Следовательно, точность этих измерений будет тем больше, чем выше применяемые магнитные поля.

С другой стороны, магнетокалорический эффект имеет измеримую величину ΔT_0 лишь тогда, когда I_0 заметно меняется с температурой, т. е. для большинства веществ лишь при $\frac{T}{\theta} \geq 0,6$, и достигает максимума вблизи точки Кюри.

Этим способом был наиболее подробно и тщательно Вейссом и Форрером впервые измерен температурный ход самопроизвольной намагниченности никеля [288].

Железо было изучено Поттером от комнатной температуры до точки Кюри [284]. При температурах, когда $\frac{T}{\theta} < 0,6$ и измерение магнетокалорического эффекта невозможно, все эти авторы принимали достигнутую во внешнем поле намагниченность насыщения за самопроизвольную намагниченность.

О. Блох [286], исходя из того же предположения, произвел исследование самопроизвольной намагниченности кобальта в полях до 13 000 э при невысоких температурах. Однако, если это предположение представляется до известной степени справедливым в отношении Fe и особенно Ni, то в применении к Co оно оказалось необоснованным. Было выяснено, что даже в полях порядка 10 000 э намагниченность Co еще весьма далека от насыщения (80% [286]). Намагниченность Co изменяется с ростом поля столь медленно, что ход кривой внешне напоминает собою насыщение.

Исследование самопроизвольной намагниченности Co наталкивается еще на одно крупное затруднение: около 400° С кобальт претерпевает аллотропическое превращение. Ниже этой температуры он имеет структуру куба с центрированными гранями, выше ее кристаллизуется в гексагональной системе. На рис. 127—129 показаны кривые, полученные для Ni, на рис. 130 и 131 — кривые для Fe. На рис. 132 приведены довольно грубо измеренные кривые хода намагниченности для металлического Gd. Сравнение этих кривых между собою указывает на несомненную аналогию.

Измерения $\frac{I_{\text{ст}}}{I_0}$, или соответственно $\frac{\sigma_{\text{ст}}}{\sigma_0}$, для чистых металлов при низких температурах были произведены Фалло (Fe, Ni) [28], Е. И. Кондорским и Л. Н. Федотовым (Fe, Ni) [240], Легвольдом и Спеддингом (Gd) [409].

Фалло производил свои измерения на установке типа Вейсса и Форрера, описанной в гл. I. Там же описана и установка Е. И. Кондорского и Л. Н. Федотова. В табл. 62 приведены результаты всех измерений для Fe и Ni.

Сравнение опытных данных с квантовыми теоретическими формулами (I.83) и (I.81) отчетливо показывает, что предположение $j = \infty$ не соответствует фактам, а предположение $j = \frac{1}{2}$ хотя бы приближенно отражает действительность.

Необходимо иметь в виду, что вторая формула выведена из „квантованной“ теории, однако теории все-таки еще очень грубой, так что вряд ли можно ожидать от нее лучшего согласия с опытом. Наиболее строгими являются выводы этой теории, во-первых, в от-

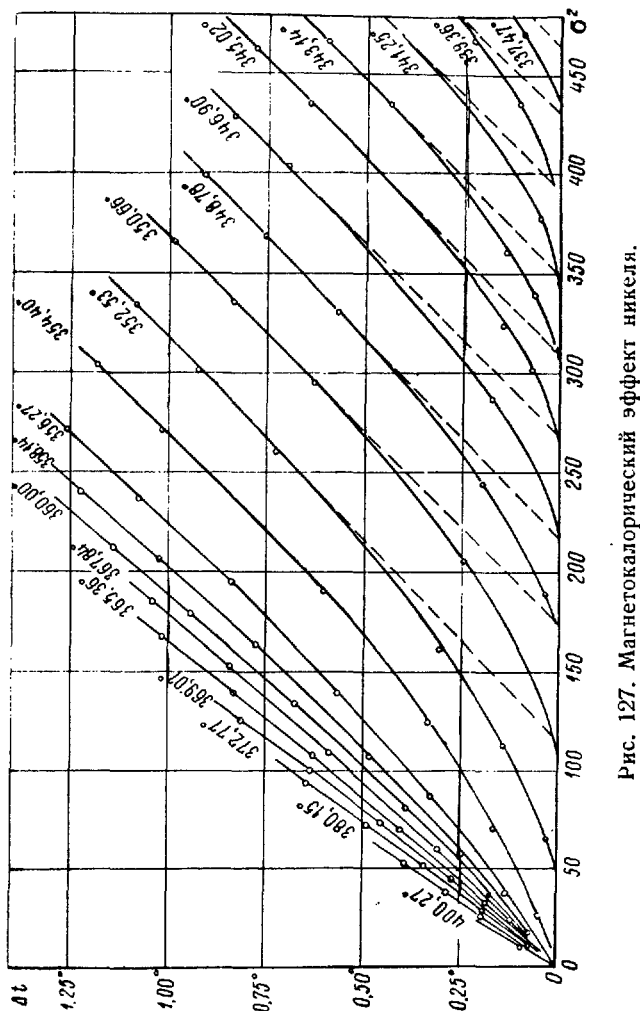


Рис. 127. Магнетокалорический эффект никеля.

ношении хода самопроизвольной намагниченности при очень низких температурах, т. е. вблизи $T=0$, а во-вторых, вблизи $T=\Theta$.

Для чистых металлов при $T \rightarrow 0$ теория предсказывает, как мы видели (см. разд. I, гл. III),

$$\frac{I_{\text{ст}}}{I_0} = (1 - \zeta T^{2/3}), \quad (1.85)$$

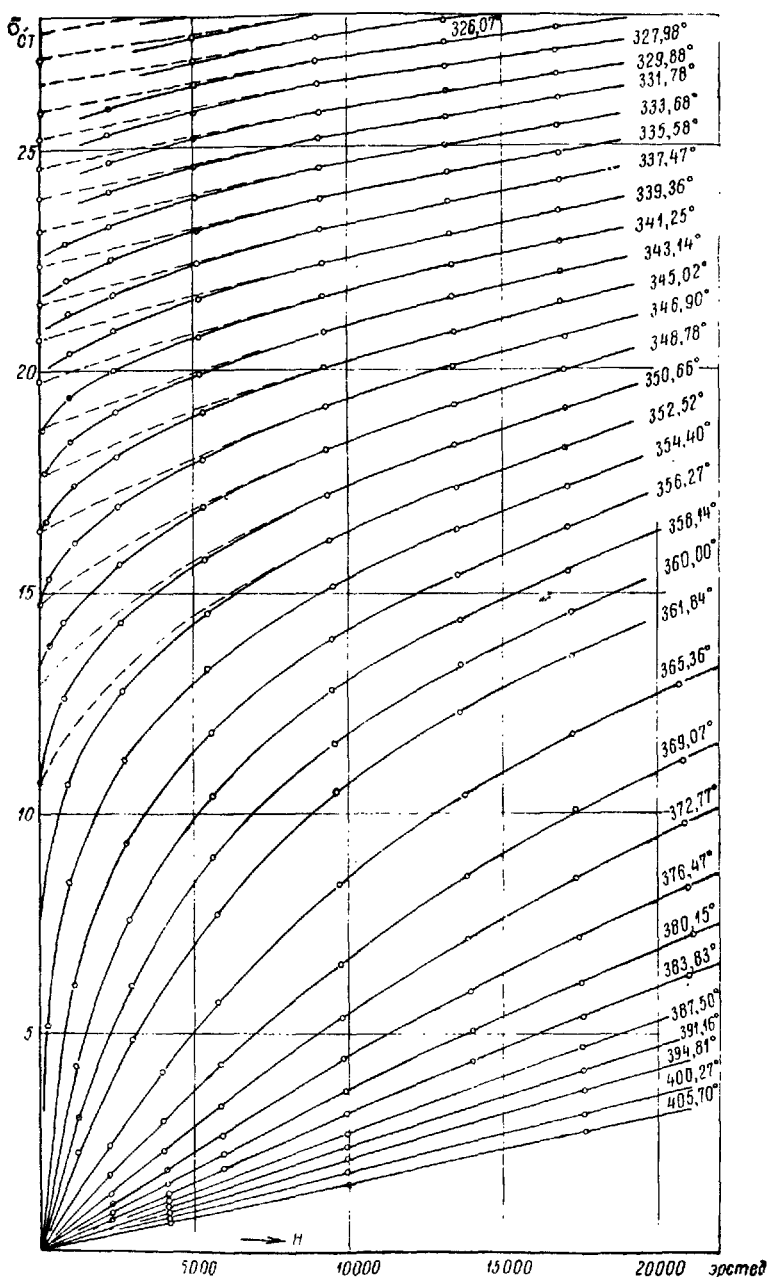


Рис. 128. Изотермы намагниченности никеля от $326,07^\circ$ до $405,70^\circ\text{C}$.

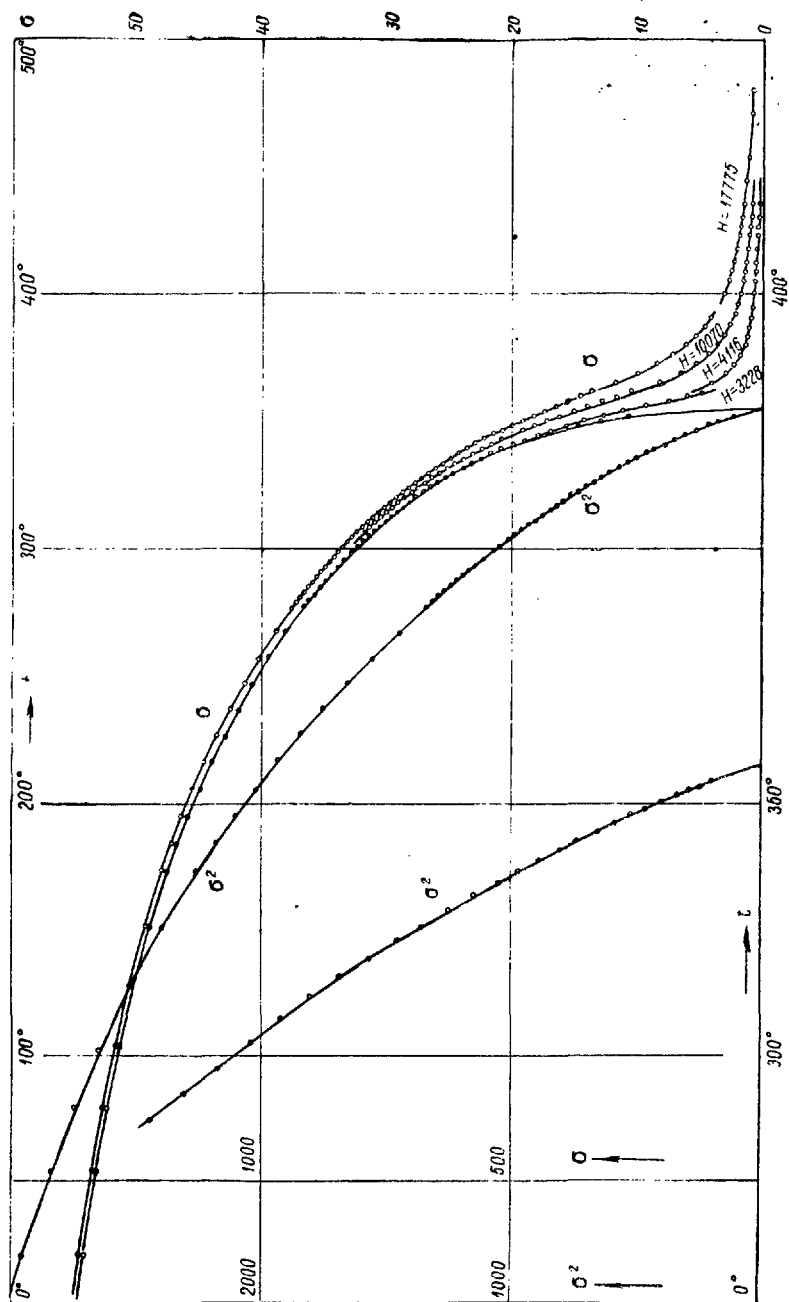


Рис. 129. Зависимость самопроизвольной намагниченности σ и σ^2 никеля от температуры.

где коэффициент ζ зависит от типа кристаллической решетки ферромагнетика и от обменной энергии A , причем

$$\zeta = \left(\frac{k}{Az} \right)^{3/2} \left(\frac{0,1174}{2cz} \right), \quad (1.86)$$

где k — постоянная Больцмана, A — обменная энергия на один электронный спиновый момент, z — число спинов на атом, участвующих в ферромагнетизме, а c — коэффициент, зависящий от типа решетки.

В табл. 63 приведены для Fe, Ni и Gd значения ζ , вычисленные из наиболее надежных опытных данных хода намагниченности насыщения при самых низких температурах.

Полагая $z = 1$ для Ni, $z = 2$ для Fe и $z = 7$ для Gd, можно с помощью (1.86) рассчитать

энергию обмена A на один электрон в долях $k\Theta$.

Таким образом, из опытов получают приблизительные значения A , приведенные в табл. 64.

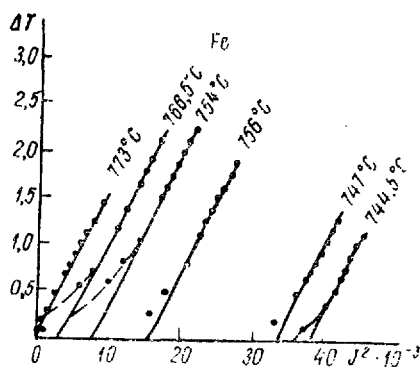


Рис. 130. Магнетокалорический эффект железа.

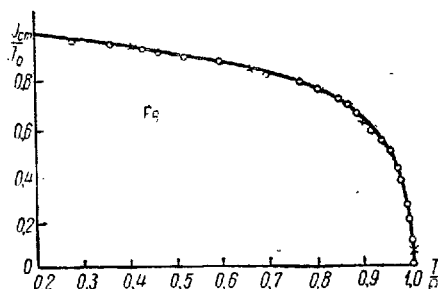


Рис. 131. Зависимость самопроизвольной намагниченности $\sigma_{от}$ железа от температуры.

Между тем из квазиклассических расчетов следует ожидать для объемноцентрированной кубической решетки железа $A = 0,15 k\Theta$ для $z = 2$ и $A = 0,34 k\Theta$ для $z = 1$. Эти теоретические расчеты, как мы видим, не согласуются с данными опыта.

Таблица 62

Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности

$\frac{I_{от}}{I_0}$ теор.		$\frac{I_{от}}{I_0}$ эксп.	
$j = \infty$	$j = 1/2$	Fe	Ni
	0,907		
1,00	1,000	1,000	1,000
0,97	1,000	—	0,997
0,93	0,999	0,981	0,991
0,89	0,997	0,972	0,979
0,84	0,985	0,955	0,961
0,79	0,957	0,935	0,937
0,73	0,907	0,900	0,895
0,66	0,825	0,840	0,837
0,55	0,710	0,760	0,742
0,40	0,525	0,620	0,595
0,00	0,000	0,000	0,000

Таблица 63
Значения коэффициента ζ
из опытных данных

Металл	Значения ζ	Литература
Fel FelI FelII Fe	$\left. \begin{array}{l} \text{среднее } 3,47 \cdot 10^{-8} \\ 3,87 \cdot 10^{-8} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} [287] \\ [240] \end{array} \right\}$
Ni Ni	$\left. \begin{array}{l} 8,99 \cdot 10^{-8} \\ 8,62 \cdot 10^{-8} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} [287] \\ [240] \end{array} \right\}$
Gd	$0,96 \cdot 10^{-4}$	[409]

В теории Френкеля—Гейзенберга предполагается, что $\Theta \cong Az^2$. Если бы это соотношение выполнялось, то $\frac{Az^2}{\Theta} = \varphi$

должно было бы быть приблизительно постоянной величиной, но из опытных данных следует, что у Fe $\varphi = 0,74 k$, а у Ni $\varphi = 0,35 k$, таким образом, предположение $\Theta \cong Az^2$ не соответствует действительности. Закон $\frac{I_{\text{ст}}}{I_0} = 1 - \zeta T^{3/2}$

должен в принципе выполняться не только для чистых

металлов, но и для сплавов Fe и Ni друг с другом. Фалло подтвердил его справедливость для сплава Fe—Al с содержанием 24,76 ат. % Al. Е. И. Кондорский и Л. Н. Федотов подтвердили это

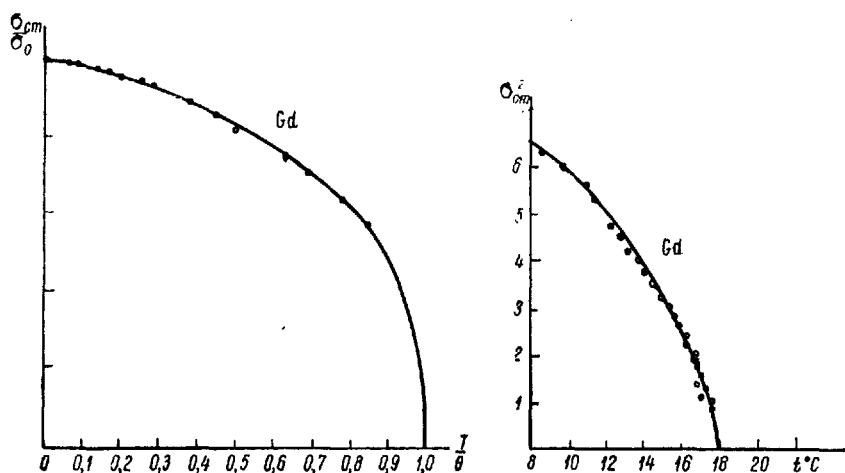


Рис. 132. Температурная зависимость намагниченности $\frac{\sigma_{\text{ст}}}{\sigma_0}$ и $\sigma_{\text{ст}}^2$ гадолиния.

на сплавах Fe—Ni, а также на сплаве Fe—Ni—Mo, меняя содержание компонентов в широких пределах. Но в сплавах нельзя заранее рассчитать обменную энергию, так как выражение для ζ должно иметь здесь весьма сложный вид,

Что касается температурной зависимости самопроизвольной намагниченности вблизи $T = \Theta$, но при $T < \Theta$, то квазиклассическая теория приводит к следующему приближенному выражению:

$$\left(\frac{I_{\text{ср}}}{I_0}\right)^2 = \xi \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right), \quad (\text{IV.18})$$

где

$$\xi = \frac{10}{3} \cdot \frac{(j+1)^2}{j^2 + (j+1)^2}. \quad (\text{IV.19})$$

Таким образом,

$$\xi = 3 \quad \text{при} \quad j = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad \xi = \frac{5}{3} \quad \text{при} \quad j = \infty.$$

Иными словами, должно быть $1,68 \leq \xi \leq 3$.

Между тем из опытных данных следует $\xi = 4,475$ для чистого Ni *) и $\xi \cong 5$ для чистого Fe. Замечательно, что эти значения коэффициента ξ не вытекают из квазиклассической теории ни при каких значениях j . Несмотря на явное несоответствие эмпирического значения коэффициента ξ теоретическому, вид температурной зависимости, теоретически рассчитанной даже с учетом членов, содержащих T^3 ,

$$\left(\frac{I_{\text{ср}}}{I_0}\right)^2 = \xi \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right), \quad (\text{IV.20})$$

при $\xi = 4,475$ строго согласуется, как показал Д. А. Рожанский, со свойствами никеля вблизи точки Кюри.

Опытные данные для ξ у кобальта не претендуют на большую точность. Однако не подлежит сомнению, что у высокотемпературной гранецентрированной молификации кобальта вблизи точки Кюри $\xi > 3$ [46].

Недавно С. В. Вонсовский и К. Б. Власов [289] рассчитали ход самопроизвольной намагниченности на основе многоэлектронной теории и пришли к выводу, что намагниченность обусловлена как внутренними $3d$ -электронами атомов, так и отчасти внешними $4s$ -электронами, являющимися „свободными“ электронами металла.

Предполагается, что свободные s -электроны „подмагничиваются“ обменным „полем“ внутренних d -электронов. В теории вводятся: температура Θ , соответствующая точке Кюри металла в целом при $s-d$ -взаимодействии, и температура Θ_d , соответствующая как бы

*) Это значение ξ получено из тщательной обработки данных Вейсса и Форрера [281], произведенной Д. А. Рожанским [290].

Таблица 64

 Значения энергии обмена A

Металл	z	$\Theta^\circ \text{K}$	A в долях $k\Theta$
Ni	1	631	$\sim 0,35$
Fe	2	1011	$\sim 0,175-0,195$
Gd	7	25,36	$\sim 0,10$

точке Кюри d -электронов в отдельности (если бы s — d -взаимодействие отсутствовало). Тогда оказывается, что

$$\left(\frac{I_{\text{от}}}{I_0}\right)^2 = \frac{3\theta}{\theta_d} \left(1 - \frac{T}{\theta}\right). \quad (\text{IV.21})$$

Авторы теоретически показали, что $\frac{\theta}{\theta_d}$ должно быть больше единицы, так как противоположное предположение приводит к явно абсурдным результатам. Из сравнения выражения (IV.20) с (IV.21) оказывается, что $\frac{3\theta}{\theta_d} = \xi$ и, следовательно, действительно для железа $\frac{\theta}{\theta_d} = 1,68$, а для никеля $\frac{\theta}{\theta_d} \cong 1,49$, т. е. больше единицы.

В этом случае из данной теории следует, что частично „подмагниченные“ s -электроны ориентированы антипараллельно d -электронам и уменьшают намагниченность металлов.

Было показано, что это следствие не противоречит наблюдаемым намагниченностям насыщения этих металлов. В самом деле, у атомов Fe, Co, Ni следует ожидать, что атомные d -моменты равны соответственно 4, 3 и 2 магнетонам. Между тем опытом установлены меньшие значения, а именно: 2,2; 1,7 и 0,6. К этому вопросу мы вернемся в § 5.

Температурный ход самопроизвольной намагниченности сплавов и соединений обнаруживает своеобразные аномалии. Все эти аномалии можно разбить на два вида: 1) аномалии, зависящие от температурного хода фазовых превращений, и 2) аномалии, зависящие от осо-

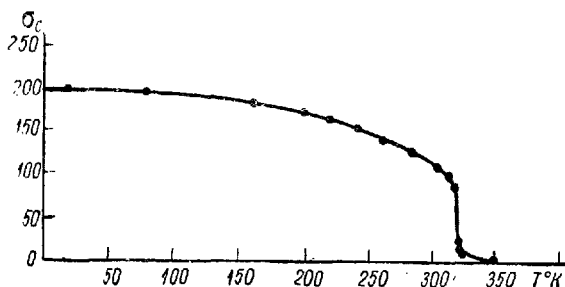


Рис. 133. Аномальная температурная зависимость намагниченности сплава Mn — As.

бенностей строения. К аномалиям первого вида следует отнести, например, ход самопроизвольной намагниченности сплава Fe—Co [289] при 60% Co, в котором при температуре 930°С происходит фазовый переход в неферромагнитную γ -модификацию, вследствие чего кривая резко обрывается. Совершенно аналогичный ход намагничен-

ности наблюдается у сплавов $Mn-As$ и $Mn-Bi$ [290] (рис. 133). Происходящие в ферромагнетиках процессы фазовых превращений нередко приводят к тому, что кривые, полученные при нагревании образцов, отличаются от кривых, снятых при охлаждении. Пример такой кривой для сплава $Fe-Ni$ с 75 ат. % Ni (Ni_3Fe) приведен на рис. 134. В этом сплаве, как показывает рентгеноструктурный анализ, при медленном охлаждении происходит упорядочение (появление сверхструктуры), а при нагревании сверхструктура разрушается.

Аномалии первого вида могут быть весьма причудливыми и изучение их нередко является серьезным подспорьем для фазового анализа данного сплава. Наглядным примером такого

анализа может служить исследование чистых железоуглеродистых сплавов, при малом содержании C (до 1,2 % вес.), результаты которого приведены на рис. 135. Пунктирная кривая отображает равновесное состояние полностью отожженного сплава, неоднородного по своему составу. Ход этой кривой позволяет определить относительное

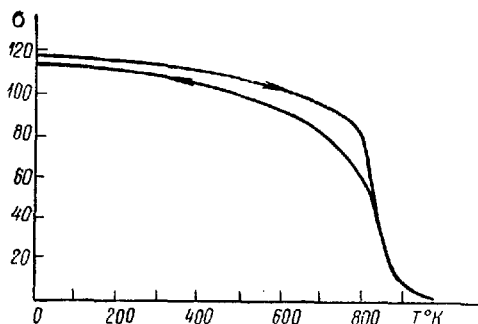


Рис. 134. Аномальная температурная зависимость намагниченности сплава Ni_3Fe .

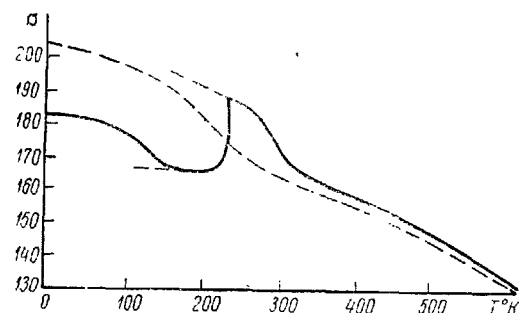


Рис. 135. Аномальная температурная зависимость намагниченности железоуглеродного сплава.

содержание Fe_3C (у которого $\tau_0 = 166$, а точка Кюри $215^\circ C$) и $\alpha-Fe$. Тот же сплав, будучи закален, обнаруживает на различных стадиях отжига различные состояния.

Второй вид аномалий зависит от строения равновесного ферромагнетика и не связан с какими-либо аллотропическими или фазовыми переходами. Таковы, во-первых, аномалии температурного хода самопроизвольной намагниченности металлических твердых растворов, и, во-вторых, аномалии, присущие оксидным ферромагнетикам (ферритам).

Аномалии температурного хода самопроизвольной намагниченности, свойственные твердым растворам, были детально рассмотрены Вентом [291].

Из сравнения кривой, полученной для чистого Ni, с кривой, найденной у твердого раствора Si (при 9,2 ат. %), в Ni можно видеть особенность аномалии. Для сравнения различных сплавов между собою и с теоретической кривой (для $j = \frac{1}{2}$) рассматриваются все сплавы при соответственных состояниях.

За критерий аномалии принимается то значение $\frac{I_{\text{ст}}}{I_0}$, при котором

$$\frac{I_{\text{ст}}}{I_0} = \frac{T}{\theta}.$$

Из рис. 136 видно, что у чистых металлов соответствующие значения $\frac{I_{\text{ст}}}{I_0}$ лежат выше, чем у твердых растворов.

При сравнении графиков, полученных на растворах, с графиками, снятыми на чистых металлах, можно видеть, что характерные для растворов перегибы наблюдаются, хотя и в гораздо меньшей степени, у всех чистых металлов. Эти перегибы, замеченные у чистых металлов, объясняются температурными флуктуациями самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри.

В твердых неупорядоченных растворах всегда имеются статистические флуктуации концентрации примеси, которые неизбежно должны сопровождаться флуктуациями намагниченности. Отсюда можно заключить, что упорядоченные растворы должны обнаруживать температурную зависимость намагниченности, более близкую к чистым металлам. Это обстоятельство согласуется как

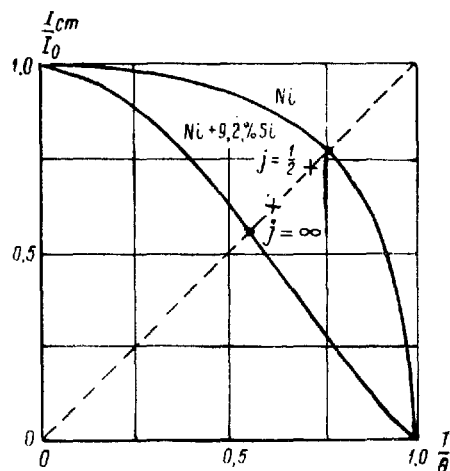


Рис. 136. Зависимость $\frac{I_{\text{ст}}}{I_0}$ от $\frac{T}{\theta}$ в относительных величинах для Ni и для сплава Ni с 9,2 ат. % Si.

с опытными данными, так и с теорией сплавов, разработанной С. В. Вонсовским [291].

Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности у веществ с нескомпенсированным антиферромагнетизмом (ферритов, марганитов и т. п.) резко отличается от температурной зависимости у веществ с явно выраженным ферромагнетизмом. Это, разумеется, вполне естественно, поскольку самый механизм возникновения самопроизвольной намагниченности у этих двух групп веществ принципиально различен.

Кларк и Сёксмит определили температурный ход самопроизвольной намагниченности ферритов $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ по магнетокалорическому эффекту (рис. 137 а).

Результаты этой и других работ приведены на рис. 137 б—139. Характерной особенностью этих кривых является прямолинейный ход, который в некоторых случаях простирается на много сотен градусов.

Этот прямолинейный ход σ может, согласно теории Неэля, явиться результатом взаимодействия двух подрешеток в кристалле, если спины в них ориентируются антипараллельно. Впрочем, этот вывод, повидимому, может быть получен независимо от характера теории. Не подлежит сомнению, что прямолинейный участок ни в коем случае не может охватывать весь диапазон температур от 0°K до Θ . Вблизи абсолютного нуля касательная должна, согласно третьему началу термодинамики, быть горизонтальной. Однако примечательно, что переход к этой горизонтальной части в некоторых оксидных ферромагнетиках происходит лишь при крайне низких температурах. У большинства соединений этого типа линейный ход заканчивается ранее достижения точки Кюри. Таким образом, у большинства этих соединений производная $\frac{d(I_{\text{ср}})^3}{dT}$ имеет максимум в точке Кюри. Известно, что этот максимум совпадает с максимумом теплоемкости и скачком

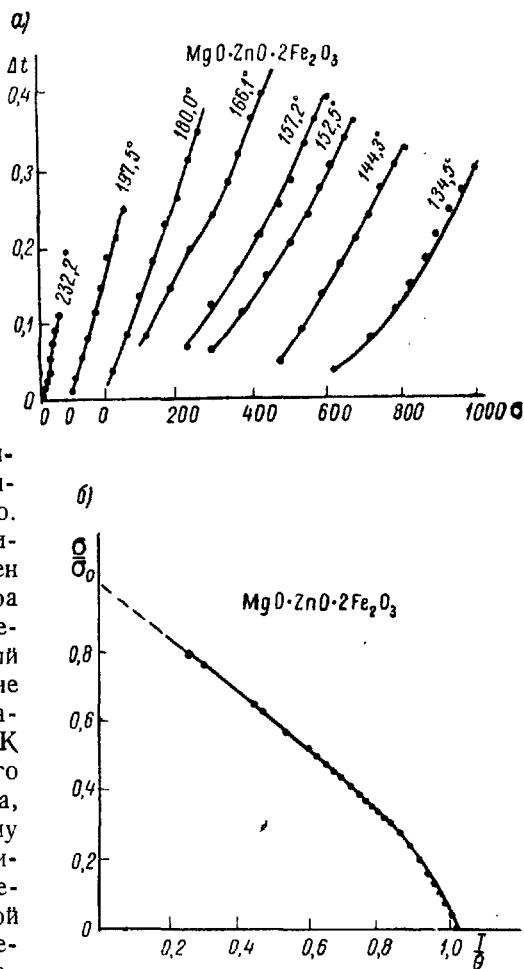


Рис. 137. а — магнетокалорический эффект и б — температурный ход самопроизвольной намагниченности феррита $\text{MgO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

теплоемкости ферромагнетиков в точке Кюри. К сожалению, в литературе нет данных о том, имеется ли подобного рода максимум и

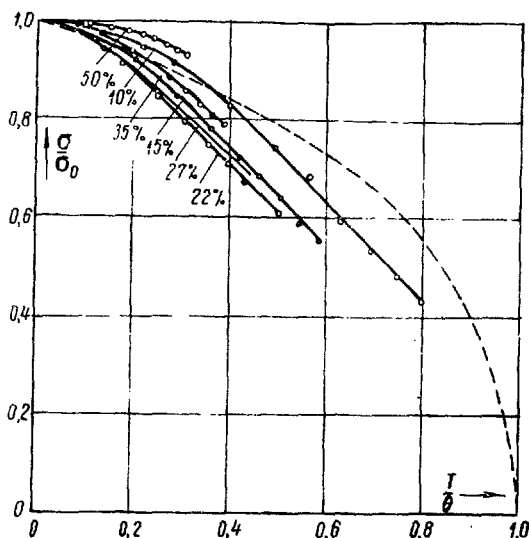


Рис. 138. Температурная зависимость намагниченности Ni,Zn-ферритов при различных содержаниях NiO.

скачок теплоемкости у тех соединений, у которых линейный ход

намагниченности простирается до самой точки Кюри.

В упомянутой нами ранее квантовомеханической теории ферритов С. В. Вонсовский и Ю. М. Сеидов [383] пришли к выводу, что вблизи $T \rightarrow 0$ температурная зависимость спонтанной намагниченности должна выражаться следующим образом:

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty,0}(1 - \alpha_1 - \alpha_2 T^2),$$

причем $\alpha_1 \cong 10^{-2} \text{ град.}^{-2}$; $\alpha_2 \cong 10^{-4} - 10^{-6} \text{ град.}^{-2}$, т. е., учитывая малость α_1 , приближенно

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty,0}(1 - \alpha T^2).$$

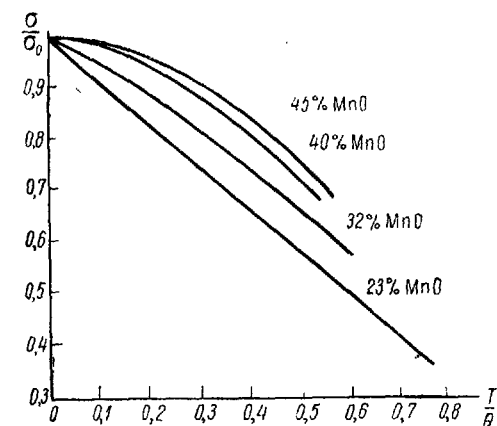


Рис. 139. Температурная зависимость намагниченности Mn-ферритов при различных содержаниях MnO.

Как показал Потенэ [422] в своих опытах, простиравшихся вплоть до температуры $20,4^\circ \text{ K}$, у ферритов наблюдаются следующие

закономерности:

Ферриты	Спонтанная намагниченность $\sigma(T)$
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\sigma_{\infty} (1 - 1,121 \cdot 10^{-6} T^2)$
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\sigma_{\infty} (1 - 1,576 \cdot 10^{-6} T^2)$
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\sigma_{\infty} (1 - 8,26 \cdot 10^{-7} T^2)$
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\sigma_{\infty} (1 - 5,75 \cdot 10^{-5} T^{3/2})$

Теория Вонсовского и Сеидова прекрасно согласуется с опытом у первых трех ферритов, но находится в противоречии с данными относительно $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Авторы предполагают, что, быть может, при более низких температурах согласие теории с опытом будет лучше. Для выяснения этого, очень важного вопроса требуется исследовать ферриты экспериментально при самых низких температурах, что еще до сих пор не сделано.

Следует, однако, заметить, что вряд ли можно ожидать, чтобы, например, у $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с понижением температуры намагниченность из пропорциональной $T^{3/2}$ стала пропорциональной T^2 ; с понижением температуры температурный ход, как правило, замедляется. Поэтому можно полагать, что с понижением температуры замедлится температурный ход намагниченности и у остальных ферритов.

С другой стороны, именно у $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ следовало бы ожидать наилучшего согласия теории с опытом, поскольку теория не учитывает участия орбитальных моментов, что как раз имеет место в марганцевом феррите.

Во всяком случае ясно, что этот вопрос требует детального исследования.

§ 5. Магнитные моменты абсолютного насыщения и строение ферромагнетиков

Чистые металлы. Исследование абсолютного насыщения $\sigma_{\infty, 0}$ (на 1 г) ферромагнетиков (путем экстраполяции самопроизвольной намагниченности при низких температурах к 0° К) обнаружило, что у чистых ферромагнитных металлов средние атомные магнитные моменты $p = \frac{\sigma_{\infty, 0}}{N'}$ (где N' число атомов в 1 г) не являются целыми кратными магнетона Бора (табл. 65).

Было предложено несколько различных объяснений этого факта. Одно объяснение вытекало из предположения, что атомы или ионы данного ферромагнетика вплоть до 0° К находятся в разных состояниях, которым соответствуют различные магнитные моменты [299-301].

Таблица 65
Средние атомные магнитные моменты
металлов (экспер.)

Металл	μ в магнетонах Бора ($1\mu_B = 0,9274 \cdot 10^{30}$ эрг/гс)	Литература
Fe	2,218	[283]
Co	1,715 (гексагональная)	[284]
Co	1,74 (экстраполиров. для кубической)	[286]
Ni	0,604	[298]
Gd	7,12	[408]

Это объяснение предполагало, что спины электронов проводимости в ферромагнетизме не участвуют.

Второе объяснение исходило из предположения, что в ферромагнетизме участвуют только свободные электроны, образующие газ, между частицами которого действуют обменные силы [95]. Поскольку этот газ подчиняется статистике Ферми, то при 0°K только часть спинов может быть ориентирована взаимно параллельно. Это число опре-

деляет весь результирующий момент кристалла и его средний момент (на атом). Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин [295] предполагали, что внутренние (d) электроны ферромагнитных атомов ориентируются взаимно антипараллельно (антиферромагнетизм) в отличие от s -электронов, обуславливающих ферромагнетизм. Стонер же причислял d -электроны также к электронам проводимости [393].

Третье объяснение опирается на предположения, что: 1) все ионы ферромагнитного металла при 0°K находятся в одинаковом состоянии и обладают одинаковым моментом; 2) свободные s -электроны взаимодействуют с внутренними электронами ионов и принимают участие в намагниченности металла.

Недавно Зинер [308] попытался вновь развить гипотезу Дорфмана и Кикоина [295] (не ссылаясь, впрочем, на них) о ферромагнетизме s -электронов проводимости и антиферромагнетизме d -электронов, дополнив эту гипотезу предположением о том, что s -электроны проводимости осуществляют косвенную обменную связь между удаленными друг от друга d -электронами, вынуждая эти последние ориентироваться параллельно друг другу вопреки действующему между ними „отрицательному“ молекулярному полю.

Противоположную точку зрения развил С. В. Вонсовский [303], высказав предположение, что внутренние d -электроны ориентируются параллельно благодаря обменным силам и взаимодействуют со свободными s -электронами, некоторая доля которых ориентируется либо параллельно, либо антипараллельно внутренним.

Намагниченность свободных электронов представляет собою при этом ту дробную добавку, которая по теории С. В. Вонсовского может быть как положительной, так и отрицательной. Зинеру не удалось рассчитать свою модель. Напротив, модель С. В. Вонсовского

поддается расчету, причем теория строго учитывает перенос электрического заряда s -электронами.

Попытаемся выяснить, какое из всех этих представлений ближе всего к истине. Для этого необходимо прежде всего рассмотреть вопрос об участии электронов проводимости ферромагнитных металлов в ферромагнетизме.

Известно, что почти все физические свойства, зависящие от электронов проводимости, обнаруживают у ферромагнетиков своеобразные аномалии, отчетливо связанные с ферромагнетизмом. На рис. 140 *а* и *б* показан в качестве примера температурный ход электросопротивления [303] и термоэлектрических свойств никеля [304]. Отчетливо видно, что все эти явления тесно связаны с самопроизвольной намагниченностью ферромагнитных металлов. Таким образом, приходится заключить, что модель, отрицающая участие электронов проводимости в ферромагнетизме, заведомо не соответствует действительности.

Анализ модели, приписывающей весь ферромагнетизм электронам зоны проводимости, показывает, что модель внутренне непоследовательна, так как фактически рассматривает ферромагнетизм как слабое взаимодействие, а электроны — как отдельные, слабо связанные друг с другом частицы („одноэлектронная“ теория). И хотя ряд авторов [306, 307] продолжают ее защищать и уточнять математические методы ее расчета, эту модель необходимо отбросить, как принципиально неверную.

Третья модель существует, как мы видели, в двух вариантах: в теории Зинера и в теории Вонсовского. Для того чтобы в теории Зинера получить дробность моментов насыщения, приходится [309] а priori приписывать металлам дробные количества электронов

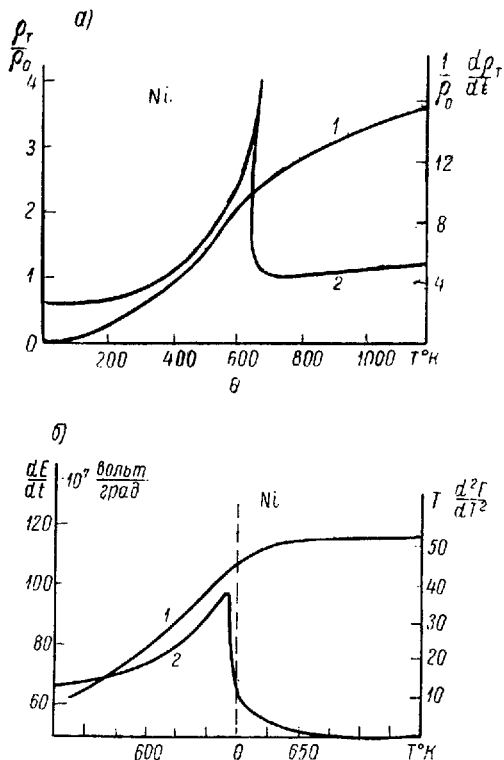


Рис. 140. Температурная зависимость.

а — электросопротивления никеля (кривая 1) и его температурного коэффициента (кривая 2), *б* — термоэлектродвижущей силы никеля (кривая 1) и коэффициента Томсона (кривая 2) вблизи точки Кюри θ .

проводимости на атом. Иными словами, дробность моментов насыщения отнюдь не вытекает из модели Зинера, а заранее им постулируется. При этом необходимо отметить, что в модели Зинера электроны проводимости должны быть ориентированы обязательно параллельно внутренним электронам. Из всего сказанного выше вытекает, что по Зинеру $p = (n_s + n_d) M_B$, где n_d — целое, а n_s может быть дробным.

Таким образом у Fe, Co и Ni, по мнению Зинера, n_s равны соответственно 0,2; 0,7 и 0,6, откуда n_d должны быть соответственно равны 2, 1 и 0. Однако эти найденные Зинером значения для чисел нескомпенсированных d -орбит противоречат сведениям о нормальных состояниях атомов Fe, Co и Ni. Из опытных данных известно, что $n_d = 4$ у атомов Fe, $n_d = 3$ у атомов Co и $n_d = 2$ у атомов Ni.

Чтобы объяснить это противоречие, Зинер вводит добавочные произвольные допущения. Во-первых, он полагает, что, например, у железа атомы находятся не в нормальном состоянии $3d^6 4s^2$, а в состоянии $3d^4 4s$, которое якобы должно быть более устойчивым в металле. Во-вторых, вводится произвольное допущение, что обе подрешетки, на которые можно мысленно разбить кристаллическую решетку пространственно центрированного куба железа, якобы отличаются друг от друга степенью ионизации [309]: в одной находятся ионы Fe^{++} , а в другом — ионы Fe^{--} , ориентированные взаимно антипараллельно так, что их результирующий магнитный момент равен двум. Таким образом, согласие с опытным значением момента достигается у Зинера ценою нагромождения ничем не обоснованных гипотез.

Модель С. В. Вонсовского, подробно разработанная на основе многоэлектронной теории, в большом числе исследований позволила: во-первых, качественно учесть и объяснить закономерности явлений, связанных с электронами проводимости [302, 310, 311], во-вторых, объяснить дробность моментов насыщения без искусственных, надуманных гипотез.

Средний магнитный момент абсолютного насыщения на один атом, согласно теории С. В. Вонсовского и К. Б. Власова [289], равен

$$p = (n_d + \kappa n_s) M_B, \quad (IV. 22)$$

где n_d — число d -электронов на атом, n_s — число s -электронов на атом, κ — коэффициент, который может быть положительным или отрицательным и характеризует степень взаимодействия d -электронов с s -электронами, т. е. степень ориентации s -электронов под действием d -электронов.

Числа n_d и n_s — целые. При этом из расчетов следует, что

$$\kappa = \frac{3}{20} \frac{\delta}{\beta},$$

где $\delta = \frac{1}{2} A_1 - 2A_2$. Здесь A_1 — интеграл $s-d$ -обмена в одном узле решетки, A_2 — та же величина для двух соседних узлов.

$$\beta = -A_s + \frac{1}{2} A_2,$$

где A_s — так называемый интеграл переноса s -электронов.

Поскольку χ лишь в исключительных случаях может быть целым числом, то из теории вытекает следствие, что магнитные моменты ферромагнитных металлов, как правило, должны быть дробными. С. В. Вонсовский и К. Б. Власов показали, что о знаке χ можно судить из опытных данных о температурной зависимости самопроизвольной намагниченности вблизи $T = \Theta$. Как уже указывалось,

$$y_T^2 = \left(\frac{I_{CT}}{I_0} \right)^2 = \xi \left(1 - \frac{T}{\Theta} \right), \quad \text{т. е.} \quad \frac{d(y_T^2)}{dT} = \xi.$$

Оказывается, что $\xi > 3$ при $\chi < 0$ и, наоборот, $\chi > 0$ при $\xi < 3$. Поскольку, как мы видели (стр. 313), у Fe и Ni ξ равно соответственно 5 и 4,475, то, очевидно, что у обоих этих металлов $\chi < 0$.

Согласно спектроскопическим данным нормальными состояниями атомов Fe, Co и Ni являются состояния 5D_4 , ${}^4F_{3/2}$ и 3F_4 . При этом соответственно $n_d = 4, 3$ и 2 , а $n_s = 2$ у всех этих трех металлов. Таким образом, оказывается, что $\chi_{Fe} = -0,94$, $\chi_{Co} = -0,65$, $\chi_{Ni} = -0,7$.

Заключение Вонсовского и Власова об отрицательном знаке коэффициента χ могло бы быть, по нашему мнению, непосредственно проверено экспериментальным путем на основе предсказанного в свое время Я. Г. Дорфманом [812] эффекта изменения контактного потенциала ферромагнитного металла в магнитном поле. Схема опыта заключается в следующем (рис. 141). Представим себе плоский конденсатор, у которого одна пластина A покрыта ферромагнитным металлом (Ni), другая B — из обычного неферромагнитного металла (Cu).

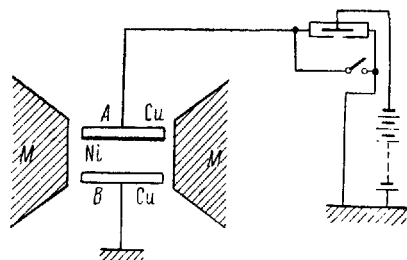


Рис. 141. Схема установки для обнаружения контактного потенциала никеля в магнитном поле (никель нанесен в виде тонкого слоя на медь).

Пусть контактная разность потенциалов равна V_K . Если теперь поместить конденсатор в сильное магнитное поле H , то в металле A (Ni) все области ориентируются параллельно полю. В результате этого s -электроны пластины A получают ориентацию антипараллельно полю, и их энергия увеличится на $\Delta W = \frac{1}{2} \chi M_B H$, а это вызовет уменьшение их работы выхода, т. е. контактного потенциала, на $\Delta V_K = \frac{\chi M_B H}{2e}$ (где

e — заряд электрона); при $H \cong 2 \cdot 10^4 \text{ эВ}_K \cong 10^{-5} \text{ в.}$ Знак при ΔV_K непосредственно определяется знаком при χ . Я. Г. Дорфманом и И. К. Кикоиным еще в 1929 г. была предпринята попытка измерить ΔV_K , однако она оказалась неудачной из-за различных случайных побочных источников погрешности. С тех пор эта попытка никем повторена не была.

Кардуэллом [413] был исследован температурный ход фотоэлектрического эффекта у никеля и у железа. Было обнаружено небольшое изменение работы выхода по мере приближения к точке Кюри. Нам представляется, что исследование как фотоэффекта, так и термоионного эффекта может быть сильно искажено действием внутреннего магнитного поля. При намагниченности металла параллельно поверхности магнитная индукция в поверхностном слое неизбежно должна отклонять главным образом медленные вылетающие электроны и препятствовать их вылету. Это приведет к кажущемуся увеличению работы выхода, которое исчезнет при переходе через точку Кюри в связи с исчезновением намагниченности. Как известно, области самопроизвольной намагниченности около поверхности всегда намагничены параллельно поверхности, поэтому этот эффект должен существовать во всех ферромагнетиках.

Нам представляется поэтому, что прямое измерение контактного потенциала в магнитном поле является наиболее непосредственным методом проверки выводов С. В. Вонсовского и К. Б. Власова о знаке χ .

Что касается интерпретации момента насыщения у металлического гадолиния, то спиновый момент внутренних f -орбит должен приводить к значению $p = 7,00 M_B$. Разность между наблюдаемым и вычисленным p составляет $\Delta p = 0,12 M_B$.

Нормальная конфигурация атома гадолиния есть $4f \cdot 5d^1 6s^2$.

Поскольку исследования эффекта Холла в Gd [411] обнаруживают и нем те же особенности, которые И. К. Кикоин нашел в других ферромагнитных металлах, то естественно думать, что внутренние f -электроны Gd своим обменным полем „подмагничивают“ электроны проводимости.

У гадолиния имеется один наружный $5d$ -электрон и два $6s$ -электрона. Заранее неясно, „подмагничивается“ ли только d -электрон (как более близкий к внутренней f -оболочке) или также и s -электроны. Известно, что металлический гадолиний растворяет водород подобно палладию, образуя соединение GdH_2 . При этом точка Кюри снижается почти до нуля [345]. Выше точки Кюри чистый Gd и GdH_2 обнаруживают одинаковые моменты. Повидимому, в GdH_2 два $6s$ -электрона образуют ковалентные связи с двумя электронами водорода. Не значит ли это, что подмагничиванию со стороны f -электронов и в Gd и GdH_2 подвергается один $5d$ -электрон, участвующий в металлической проводимости?

Дальнейшие исследования покажут, в какой степени эти представления о моменте насыщения металлического Gd соответствуют действительности.

Неупорядоченные бинарные сплавы. О моменте насыщения для неупорядоченных сплавов в настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал.

1) Сплавы ферромагнитных металлов друг с другом.

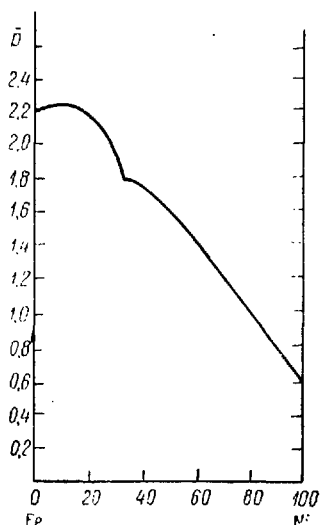


Рис. 142. Средние атомные моменты абсолютного насыщения в сплавах Fe—Ni.

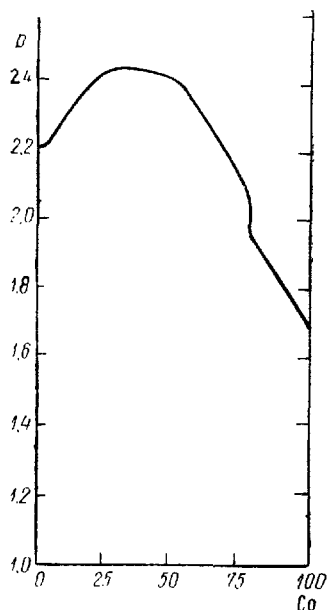


Рис. 143. Средние атомные моменты абсолютного насыщения в сплавах Fe—Co.

На рис. 142, 143, 144 приведены средние моменты абсолютного насыщения, рассчитанные на атом сплава, для систем

Fe—Ni, Fe—Co и Ni—Co.

В этих графиках имеются две интересные особенности. В сплавах Fe—Co при 30 ат. % Co наблюдаемый средний момент $p = 2,45 M_B$, экстраполированный момент достигает $2,57 M_B$. Таким образом, средний момент на атом здесь больше, чем средний момент чистых компонентов ($p = 2,2 M_B$ у Fe и $p = 1,7 M_B$ у Co). Если, следуя С. В. Вонсовскому, выразить момент этого сплава

$$p_{\text{спл. Fe-Co}} = (\bar{n}_d + \chi_{\text{спл}} \bar{n}_s) M_B,$$

то $\bar{n}_d = 3,7$ и $\bar{n}_s = 2$. Согласно теории, $\chi_{\text{спл}}$ не может быть вычислен по правилу смешения и является сложной функцией состава и строения.

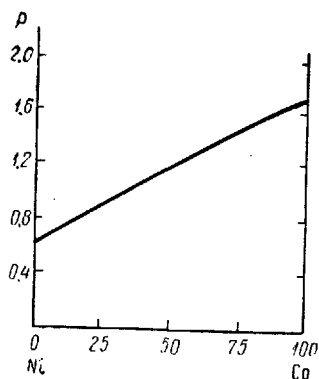


Рис. 144. Средние атомные моменты абсолютного насыщения в сплавах Ni—Co.

Из экспериментальных данных оказывается, что $\chi_{\text{спл}} \cong -0,63$ ($\chi_{\text{экстрапол}} \cong -0,56$), между тем $\chi_{\text{Fe}} \cong -0,9$, а $\chi_{\text{Co}} \cong -0,65$, т. е. при 30% Co $\chi_{\text{спл}}$ достигает минимального значения. Если данная трактовка правильна, то, повидимому, все электронные эффекты должны иметь наименьшую величину в сплаве данной концентрации по сравнению с чистыми компонентами. Теория не позволяет в настоящее время рассчитать величину $\chi_{\text{спл}}$.

Совершенно иную картину представляют сплавы Ni—Co. Здесь зависимость $\rho_{\text{спл}}$ от концентрации компонентов почти точно следует правилу смешения, т. е.

$$\rho_{\text{спл}} = (\bar{n}_d + \chi \bar{n}_s) M_B.$$

Причиной этого служит, повидимому, то обстоятельство, что, как показывает опыт, коэффициенты χ в чистых металлах χ_{Co} и χ_{Ni} численно крайне близки между собой ($\chi_{\text{Co}} \cong 0,75$, $\chi_{\text{Ni}} \cong 0,7$).

2) Сплавы ферромагнитных металлов с нормальными металлами. Мы начнем с рассмотрения разбавленных растворов нормальных металлов в ферромагнитных металлах. Обстоятельные исследования сплавов никеля с различными металлами, осуществленные Садроном [313], привели его к формулировке следующей эмпирической закономерности для зависимости среднего магнитного момента абсолютного насыщения сплава $\rho_{\text{спл}}$ от концентрации примеси:

Таблица 66

Значения ν и n_ν
для сплавов никеля

Металл	ν	n_ν
Cu	1	1
Au	0,8	
Zn	2,1	
Al	3,0	2
Si	3,4	3
Sn	4,2	
Ti	3,8	
Sb	4,8	4
		5

$$\rho_{\text{спл}} \cong \rho_{\text{Ni}} - \nu \quad \text{при } \nu \rightarrow 0, \quad (\text{IV.23})$$

где ν — валентность нормального металла, ν — ат. % примеси.

Формула Садрона была подтверждена дальнейшими исследованиями [314] и не вызывает никакого сомнения. Во втором столбце табл. 66 приведены полученные из $\rho_{\text{спл}}$ экспериментальные значения ν , в третьем столбце — фактическое число валентных электронов n_ν .

Если нанести графически зависимость $\rho_{\text{спл}}$ от ν , то наклон касательной к кривой, выражающей зависимость $\rho_{\text{спл}}$ от ν , определяется ν .

Указанная закономерность приближенно справедлива также и для твердых растворов меди и золота в кобальте [313, 315], у которых $\nu = 0,71$ при $n_\nu = 1$.

Было также показано [316], что формула Садрона справедлива для закаленных растворов углерода в α -Fe (мартенсит) при $\nu \leq 2$ ат. % и применима к сплавам железа с Al, Si и V, но отнюдь не при концентрациях ν , близких к нулю, а, напротив, начиная примерно с 5—7 ат. % до 15—18 ат. %. Эти данные собраны в табл. 67.

Однако не у всех ферромагнитных металлов и не для всех примесей справедлива формула Садрона. Так, у железа наблюдается при его сплавлении с немагнитными металлами (при малых γ) совершенно противоположная закономерность [412]:

$$\rho_{\text{спл}} = \rho_{\text{Fe}}(1 - \gamma). \quad (\text{IV.24})$$

Эта закономерность справедлива для сплавов Fe с Au, Al, Zn, Sn, Si, V при малых γ . Здесь момент насыщения зависит только от числа наличных атомов железа и совершенно не зависит от числа валентных электронов атома примеси.

Итак, из всего собранного до сих пор экспериментального материала следует, что твердые растворы неферромагнитных металлов в ферромагнитных металлах обнаруживают в отношении магнитного момента абсолютного насыщения в различных случаях два вида закономерностей:

$$\text{I)} \quad \rho_{\text{спл}} = \rho - \gamma \nu \quad (\text{IV.23})$$

и

$$\text{II)} \quad \rho_{\text{спл}} = \rho(1 - \gamma), \quad (\text{IV.24})$$

где ρ — средний момент на атом растворителя. Каков физический смысл этих закономерностей?

Первая закономерность означает, что если бы оказалось возможным растворить в данном ферромагнетике элемент нулевой валентности, то при тех γ , при которых формула Садрона справедлива, магнитный момент абсолютного насыщения сплава оставался бы независимым от концентрации примеси, т. е. от замены атомов ферромагнетика атомами неферромагнитной примеси, лишенными магнитного момента. Этот вывод показывает, что при данных условиях момент абсолютного насыщения самого растворителя и его сплава является свойством всего кристалла в целом, а не суммируется из моментов отдельных атомов.

Иными словами, магнитный момент насыщения сплава характеризуется числом ориентированных спинов, которое в пределах справедливости формулы Садрона зависит от общего числа атомов, а отнюдь не от числа атомов ферромагнитного растворителя. Второй член правой части формулы (IV. 23) показывает, что спины валентных s - и p -электронов атомов примеси ориентируются навстречу магнитным моментам атомов растворителя, поэтому эта встречная намагниченность пропорциональна числу валентных электронов.

Таблица 67

Значения ν и n_ν для сплавов железа

Элемент	γ ат. %	ν	n_ν
C	0—2	4	4
Al	8—17	2,9	3
Si	6—18	4,1	4
V	4,5—15	5,2	5

Рассмотрим эту закономерность с позиций теории С. В. Вонсовского и К. Б. Власова [289]. Согласно этой теории,

$$p_{\text{спл}} = (\bar{n}_d + \chi_{\text{спл}} \bar{n}_s) M_B, \quad (\text{IV.25})$$

где $\bar{n}_d$ и $\bar{n}_s$ вычисляются по правилу смешения. В сплаве, где у второго компонента момент d -электронов равен нулю (а таковы рассматриваемые нами здесь сплавы),

$$\bar{n}_d = n_d (1 - \nu),$$

а

$$\bar{n}_s = n_s (1 - \nu) + \nu v.$$

Следовательно, из теории Вонсовского и Власова для этих сплавов получается выражение

$$p_{\text{спл}} = (n_d + \chi'_{\text{спл}} n_s) (1 - \nu) + \chi''_{\text{спл}} \nu v, \quad (\text{IV.26})$$

где $\chi'_{\text{спл}}$ относится к атомам растворителя, а $\chi''_{\text{спл}}$ — к атомам примеси.

Возможно, что в ряде случаев $\chi'_{\text{спл}} = \chi''_{\text{спл}}$. Для того чтобы проверить принципиальное соответствие теории опытным фактам, рассмотрим сплавы при ничтожно малых количествах примеси, т. е. при $\nu \rightarrow 0$, когда формула Садрона, по крайней мере, у никеля полностью соблюдается. При $\nu \rightarrow 0$ коэффициент $\chi'_{\text{спл}} \rightarrow \chi_{\text{Ni}}$ и, следовательно, тогда формула (IV.26) принимает вид:

$$p_{\text{спл}} = p_{\text{Ni}} (1 - \nu) + \chi''_{\text{спл}} \nu v \text{ при } \nu \rightarrow 0.$$

Наклон прямой, выражающей зависимость $p_{\text{спл}}$ от ν , при $\nu \rightarrow 0$, оказывается по теории

$$\frac{dp_{\text{спл}}}{d\nu} = -p_{\text{Ni}} + \chi''_{\text{спл}} v + \nu v \frac{d\chi''_{\text{спл}}}{d\nu}, \quad (\text{IV.27})$$

между тем как Садрон и Мариан приходят к закономерности:

$$\frac{dp_{\text{спл}}}{d\nu} = -v.$$

Согласие между теоретической и экспериментальной формулами зависит от вида функции

$$\chi''_{\text{спл}} = f(\nu).$$

Простейшим является предположение, что $\chi''_{\text{спл}}$ при $\nu \rightarrow 0$ от ν не зависит вовсе.

К. Б. Власов сообщил нам, что он проверил, в какой степени формула (IV.26), вытекающая из теории, согласуется с опытными фактами при $\chi''_{\text{спл}} = \chi_{\text{Ni}}$.

В табл. 68 приведены значения $\frac{dp}{dv}$ (в магнетонах Бора) и $\nu_{\text{экстр}}$, соответствующие $p_{\text{спл}} = 0$ по формулам Садрона (IV.24) и по формуле (IV.27). Как можно видеть, разительных противоречий между теорией и опытными данными не наблюдается.

Таблица 68

Значения $\frac{dp}{dv}$ и $\nu_{\text{экстр}}$ для сплавов никеля

	По формуле Садрона		По теории Вонсовского — Власова	
	$-\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\nu \rightarrow 0}$	$\nu_{\text{экстр}} \text{ ат. } \frac{\circ}{100}$	$-\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\nu \rightarrow 0}$	$\nu_{\text{экстр}} \text{ ат. } \frac{\circ}{100}$
Cu	1	56,7	1,3	46
Zn	2	28,5	2	30
Al	3	20	2,75	28
Si	4	15,8	3,45	17,6
Sb	5	11,88	5	14,6
Sn	3—4	17,6	3,45	17,6

Для атомов переходных элементов такой подсчет затруднен тем обстоятельством, что у этих атомов имеются как d -, так и s -электроны. К. Б. Власов показал, что, повидимому, лучше всего соответствует опытным данным предположение, что s - и d -электроны атома примеси действуют независимо друг от друга.

Обратимся теперь ко второй экспериментальной закономерности. Физический смысл второй закономерности

$$p_{\text{спл}} = p(1 - \nu) \quad (\text{IV.24})$$

сводится к тому, что магнитный момент насыщения металла уменьшается с увеличением числа атомов примеси, причем s - и p -валентные электроны примеси не играют ни малейшей роли в формировании момента насыщения данного вида сплавов. Поскольку эта формула справедлива у многих сплавов железа при очень малых концентрациях примеси, т. е. при $\nu \rightarrow 0$, то мы опять можем здесь сопоставить теорию и опыт.

Теория, как мы видим, дает

$$p_{\text{спл}} = p(1 - \nu) + x''_{\text{спл}} \nu$$

и

$$\frac{dp_{\text{спл}}}{dv} = -p + x''_{\text{спл}} + \nu \frac{dx''_{\text{спл}}}{dv}, \quad (\text{IV.28})$$

между тем как опыт дает из (IV.24)

$$\frac{dp_{\text{сид}}}{dv} = -p. \quad (\text{IV.29})$$

Соответствие между теорией и опытом может быть, очевидно, получено при различных специальных предположениях относительно зависимости $\chi''_{\text{спл}}$ от v .

3) Сплавы ферромагнитных металлов с переходными элементами. Приводим сводку данных (табл. 69) об изменении среднего атомного момента сплавов на 1 ат. $\%$ примеси при малых концентрациях примеси [318].

Таблица 69

Изменение среднего атомного момента сплавов с концентрацией примеси

Растворитель	Примесь	Изменение среднего атомного момента на 1 ат. $\%$ примеси $\Delta p \cdot 10^2$	Растворитель	Примесь	Изменение среднего атомного момента на 1 ат. $\%$ примеси $\Delta p \cdot 10^2$
Ni	Cr	-4,4	Fe	Cr	-2,2
	Mn	+2,4		Mn	-2,2
	Fe	+2,8		Co	+1,2
	Co	+1,2		Ni	+0,6
	Mo	-5,4		Ru	+0,0
	W	-5,8		Rh	+1,0
	Ru	-2,8		Pd	-0,20
	Pd	-0,0		Os	-1,6
	Pt	-0,6		Ir	+0,87
Co	Mn	-4,8		Pt	+2,0
	Fe	+1,6			
	Ni	-0,93			
	Pt	21,15			

Здесь следует отметить несколько характерных особенностей.

1. Pd, атомы которого построены аналогично атомам Ni, так же, как и Ru, атомы которого построены аналогично атомам Fe, не изменяют среднего магнитного момента в сплавах Ni—Pd и Fe—Ru.

2. Некоторые атомы, растворяясь в Fe или Ni, изменяют момент ровно на столько, на сколько уменьшается от присутствия примеси число атомов растворителя. Это свойство обнаруживают в Ni атомы Pt

(хотя атомы Pt имеют строение аналогичное атомам Pd и Ni). В железе это свойство обнаруживают атомы Cr и Mn.

Упорядочивающиеся сплавы. Как известно, упорядочивающиеся сплавы могут существовать в различных состояниях. При высокой температуре в них имеется беспорядочное распределение атомов отдельных компонентов по узлам решетки. При постепенном понижении температуры ниже определенной Θ хаотическое распределение сменяется правильным, упорядоченным распределением. Поскольку процесс изменения распределения с температурой происходит весьма длительно, то путем быстрого охлаждения сплава можно зафиксировать ту или иную стадию упорядочения. При этом упорядочение охватывает значительные объемы; такое упорядоченное состояние именуют „дальним порядком“, ибо периодичность чередования атомов того и иного компонента осуществляется на далеких расстояниях.

Опыт показывает, что момент абсолютного насыщения зависит от степени упорядоченности дальнего порядка. В табл. 70 приведены соответствующие значения момента насыщения.

Теория Вонсовского—Власова приводит к такой зависимости насыщения от степени упорядочения и состава, которая хорошо согласуется с основными опытными фактами. В самом деле, из теории как и из опытов следует: 1) увеличение момента насыщения в упорядоченном состоянии по сравнению с неупорядоченным; 2) максимум этого эффекта при концентрациях, близких к стехиометрическому составу (рис. 145).

Интерметаллические соединения. В табл. 71 приведены значения p на молекулу соединения. Рассмотрение первых четырех соединений железа показывает, что на атом железа в них приходится около $2M_B$, т. е. примерно такой же момент, какой наблюдается у чистого железа.

Таблица 70

Изменение насыщения в зависимости от упорядочения сплавов

Состав	$\frac{I_{\text{с упор}} - I_{\text{с неуп}}}{I_{\text{с неуп}}}, \%$	Литература
FeNi ₃	$\sim +6$	[313]
Ni ₃ Mn	$\sim +100$	[320]
FeCo	$\sim +4$	
Ni ₃ Pt	~ -10	[321]
Fe ₃ Pt	~ -100	[322]
Fe _{2,5} Al	~ -3	[413]
Pt ₄ Cr	$\sim +100$	[323]

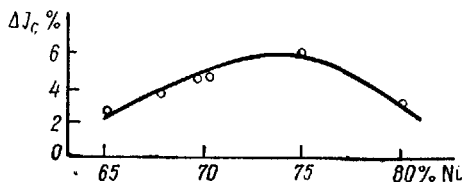


Рис. 145. Изменение намагниченности насыщения сплавов Fe—Ni при упорядочении.

В самом деле:

Соединение	$\text{Fe}_{\text{чист}}$	$\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{B}$	$\frac{1}{4}\text{Fe}_4\text{N}$	FeBe_2	$\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{C}$
ρ в M_B	2,22	1,91	2,22	2,24	2,015

Можно заметить отчетливую связь между валентностью В, С и N (соответственно 3, 4, 5) и составом соответствующих соединений

Таблица 71

Средний магнитный момент на молекулу соединений

Соединение	ρ на молекулу	Литература
Fe_2B	3,82	[318]
Fe_3C	6,045	
Fe_4N	8,88	
FeBe_2	2,24	[315]
MnAs	3,40	[318]
MnSb	3,53	
MnBi	3,52	
Mn_2Sb	0,94	
Mn_2Sn	0,86	
CrTe	2,39	
MnP	1,2	

Fe_2B , Fe_3C , Fe_4N , но электронная структура их пока не выяснена.

Не подлежит сомнению, что железо фигурирует в этих соединениях не в виде положительного иона (Fe^{++} или Fe^{+++}), ибо отрицательная валентность падает от В к N с 5 до 3, а число атомов Fe на атом металлоида растет при этом с 2 до 4. По всей вероятности, здесь имеется ковалентная связь, так что железо находится в решетках этих соединений в виде нейтрального атома. Его момент обусловлен параллельной ориентацией оболочки из 6 d -электронов на атом (результатирующий момент $4M_B$) и встречной ориентацией s -электронов (из

имеющихся двух s -электронов на атом ориентируются 90° ; результирующий встречный момент $\simeq 1,80M_B$).

Что касается соединений MnAs , MnSb и MnBi , то возможно, что марганец также фигурирует в виде нейтрального атома, а не иона (Mn^{++} или Mn^{+++}), поскольку значения ρ для соединения Mn с шестивалентным As и с пятивалентными Sb или Bi практически идентичны.

Вероятно, момент обусловлен оболочкой из пяти d -электронов ($\rho_d = 5$) и встречной ориентацией двух s -электронов ($75\text{--}80^\circ$); встречный момент $\rho_s \simeq 1,4\text{--}1,6$.

Точно так же, повидимому, момент насыщения CrTe обусловлен нейтральным атомом Cr, причем момент ρ формируется оболочкой из четырех d -электронов (результатирующий момент $4M_B$) и встречной ориентацией s -электронов (из имеющихся двух s -электронов на атом ориентируется около 80° ; встречный момент равен $1,60M_B$).

В соединениях Mn_2Sb и Mn_2Sn мы встречаемся с более сложным случаем. При добавлении марганца к Mn_2Sb наблюдается не увеличение магнитного момента, как следовало бы ожидать, а, напротив, уменьшение момента, так что при составе Mn_2Sb наблюдается $\mu = 0,94$ на молекулу вместо ожидаемого 6—7 M_B . Это, по мнению Гийо [²⁵], связано с тем, что не все атомы Mn в кристалле Mn_2Sb равноправны. Решетку атомов Mn естественно разбить на две подрешетки с одинаковым числом атомов в каждой, но с разными моментами Mn_I и Mn_{II} . Моменты одной подрешетки, повидимому, ориентируются антипараллельно по отношению к другой, так что наблюдаемый момент соединения $Mn_I Mn_{II} Sb$ является разностью обоих моментов. Гийо предполагает, что оба атома Mn находятся в виде ионов Mn^{++} , но в состояниях $Mn_I — 3d^7$, $Mn_{II} — 3d^5 4s^2$. Вряд ли можно, однако, считать Mn_2Sb ионным соединением. Мы склонны думать, что оба Mn находятся в атомном состоянии. Возможно, что Mn_I находится в состоянии $3d^5 4s^2$, а Mn_{II} — в состоянии $3d^7$.

Тогда при взаимно антипараллельной ориентации обеих подрешеток результирующий момент d -электронов будет составлять 1 M_B . При этом $4s$ -электроны, будучи частично ориентированы навстречу результирующему моменту $3d$ -электронов, вызывают снижение его до 0,94 M_B . Точно так же в Mn_2Sn результирующий момент снижен до 0,86 M_B .

Гипотеза Гийо основана, следовательно, на предположении, что между подрешетками действуют обменные силы, вызывающие их взаимный антипараллелизм (нескомпенсированный антиферромагнетизм).

Ферриты и манганиты.

1. Простые кубические ферриты. Простыми ферритами именуются соединения типа $MO \cdot Fe_2O_3$, где M — любой металл. Обычно предполагается, что железо фигурирует здесь в виде трехвалентных ионов, металл — в виде двухвалентных ионов M^{++} , а кислород — в виде ионов O^{--} . Однако, как мы увидим ниже, вряд ли можно считать ферриты чисто ионными соединениями.

Ферриты кристаллизуются в решетке типа шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ и обычно рассматриваются как чисто ионные соединения. Элементарный куб содержит 8 „молекул“, заключающих в себе 8 двухвалентных ионов металла и 16 трехвалентных. Ионы кислорода, будучи значительно больше по своим размерам (ионный радиус O^{--} равен 1,32—1,40 Å), чем ионы катионов (ионный радиус Fe^{++} равен 0,78 Å, ионные радиусы двухвалентных металлов равны 0,5—1,3 Å), образуют плотную шаровую упаковку, в пустотах которой расположены металлические катионы.

Эти последние могут занимать в решетке типа шпинели два рода положений: положения „тетраэдрические“ (или положения *A*) и положения „октаэдрические“ (или положения *B*). Каждый металлический ион, находясь в „тетраэдрическом“ положении, окружен 4 ионами кислорода, расположенными в виде тетраэдра. Каждый металлический ион, находясь в октаэдрическом положении, окружен 6 ионами кислорода, расположенными в виде октаэдра. Число „тетраэдрических“ положений вдвое меньше „октаэдрических“. Таким образом, схематически можно считать совокупность *A*-положений — подрешеткой *A* и совокупность *B*-положений — подрешеткой *B*.

С точки зрения кристаллографической все кубические ферриты делятся на три типа: нормальные, обращенные и смешанные.

В нормальных ферритах подрешетка *A* занята двухвалентными ионами M^{++} , а подрешетка *B* — трехвалентными ионами Fe^{+++} . В обращенных ферритах, как впервые показали исследования Барта и Позняка [326], имеется нарушение общеизвестного правила кристаллографии, согласно которому координационное число иона тем больше, чем больше кристаллический ионный радиус. В обращенных ферритах положения *A* с координационным числом 4 заняты трехвалентными ионами, между тем как положения *B* с координационным числом 6 заняты пополам — двухвалентными ионами M^{++} и остальными трехвалентными ионами (поскольку все трехвалентные ионы не могут разместиться на положениях *A*), причем ионный радиус M^{++} меньше ионного радиуса трехвалентного иона.

В смешанных ферритах некоторая доля λ трехвалентных ионов располагается в положении *A*, а остальная их часть μ занимает положения *B*, причем, очевидно, $\lambda + \mu = 1$.

Примерами нормальных ферритов являются $Fe_2O_3 \cdot ZnO$ и $Fe_2O_3 \cdot CdO$; первый из них парамагнитен, а второй — либо слабо ферромагнитен, либо парамагнитен, в зависимости от условий изготовления.

Существует много обращенных ферритов, которые, как правило, ферромагнитны, как, например: $CuO \cdot Fe_2O_3$, $PbO \cdot Fe_2O_3$, $NiO \cdot Fe_2O_3$, $MnO \cdot Fe_2O_3$, $CoO \cdot Fe_2O_3$, в известной мере $MgO \cdot Fe_2O_3$ и некоторые другие. К ним причисляют также и ферро-феррит или магнетит Fe_3O_4 , т. е. $FeO \cdot Fe_2O_3$.

Многие из обращенных ферритов переходят при высокой температуре в промежуточное состояние. Термической обработкой можно законсервировать ту или иную степень промежуточного состояния.

Ферриты, в которых двухвалентные ионы металлов либо очень малы, либо, напротив, велики по сравнению с ионом кислорода, кристаллизуются в некубической структуре (например $BeO \cdot Fe_2O_3$, $CaO \cdot Fe_2O_3$, $PbO \cdot Fe_2O_3$, $BaO \cdot Fe_2O_3$ и другие).

Анализируя свойства ферромагнитных ферритов, Неэль [329] обратил внимание на то, что абсолютное насыщение ферритов, рассчи-

танное на один атом железа, не превосходит 2—3 M_B , хотя фактически магнитный момент иона Fe^{+++} равен 5 M_B , а момент Fe^{++} равен 4 M_B .

Следуя гипотезе, высказанной Гийо [325] в отношении сплава Mn_2Sb (см. стр. 333), Неэль предположил, что столь низкое значение абсолютного насыщения ферритов объясняется взаимно противоположной ориентацией насыщения подрешетки A по отношению к B , так что насыщение, достигнутое одной подрешеткой, ослабляется действием второй.

Гипотеза Неэля была экспериментально проверена методом дифракции нейтронов, позволяющим определять не только расположение ионов, но и взаимную ориентацию их магнитных моментов [327, 328]. Опыты эти однозначно показали, что предположения Неэля в отношении ферритов $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ при магнитном насыщении совершенно справедливы. Таким образом, в этом вопросе теория Неэля стоит на прочном экспериментальном основании. Итак, если двухвалентный ион M^{++} обладает магнитным моментом (в магнетонах Бора) p_M , а ион Fe^{+++} — моментом p_{Fe} , то магнитный момент абсолютного насыщения обращенного феррита может быть вычислен следующим образом. В феррите $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ подрешетка A занята исключительно ионами Fe^{+++} , но число этих ионов вдвое больше, чем число A -положений, поэтому оставшаяся половина общего числа ионов Fe^{+++} располагается в подрешетке B вместе с двухвалентными ионами M^{++} , общее число которых, как видно из химической формулы, вдвое меньше общего числа ионов Fe^{+++} . Тогда насыщение одного моля обращенного феррита может быть представлено в следующем виде:

$$\begin{aligned} I_{cA} &= N p_{Fe}, \\ I_{cB} &= N (p_M + p_{Fe}), \\ I_{co} &= I_{cB} - I_{cA} = N (p_M + p_{Fe} - p_{Fe}) = N p_M. \\ \bar{p} &= \frac{I_{co}}{N} = p_M. \end{aligned}$$

Таким образом, средний момент абсолютного насыщения феррита (на одну молекулу) должен представлять собою целое число магнетонов Бора.

В табл. 72 сопоставлены вычисленные значения $\bar{p}$ с экспериментально измеренными. Это сопоставление показывает, что расчет моментов насыщения, произведенный на основе теории Неэля, подтверждается лишь в самых общих чертах.

Средний момент (на одну молекулу) абсолютного насыщения в ферритах является дробной величиной, а отнюдь не целочисленной. Дробность момента насыщения в ферритах некоторые авторы

Таблица 72

Средние моменты абсолютного насыщения ферритов в магнетонах Бора

Химическая формула феррита	Момент иона M^{++}	$\bar{p}_{\text{выч}}$	$\bar{p}_{\text{изм}}$
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5,0	5,0	5,0 [334], 4,60 [333]
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4,0	4,0	4,2 [334], 4,03 [331], 4,08 [332], 4,06 [333]
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,0	3,0	3,3 [334], 3,70 [333], 3,94 [332], 3,35 [331]
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,0	2,0	2,3 [334], 2,40 [333], 2,22 [333], 2,25 [331]
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1,0	1,0	1,2 [330] (экстрапол.), 1,37 [331]

пытались объяснить участием в ферромагнетизме орбитальных моментов. Однако это объяснение вряд ли можно считать приемлемым. В самом деле, например, магнитный момент иона Mn^{++} обусловлен, несомненно, только спиновым моментом, так как ион находится в S -состоянии; тем не менее по данным Гийо [331] из абсолютного насыщения оказывается $p = 4,60$ (вместо 5,00). Гийо особо подчеркивает чистоту образца и надежность полученного им значения. Для выяснения предполагаемого участия орбитальных моментов он исследовал магнитный резонанс на том же самом образце [264] и получил $g = 1,997 \pm 0,003$, т. е. орбитальные моменты здесь отсутствуют.

Гийо исследовал также магнитный резонанс у изученного им образца $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и нашел $g = 2,22$. Но, как известно, отклонение g от двух, наблюденное при измерениях магнитного резонанса, не получило до сих пор однозначной интерпретации. С другой стороны, имеющиеся данные исследований эффекта Эйнштейна и де-Хааса в ферритах, к сожалению, недостаточно прецизионны, чтобы служить проверкой участия орбитальных моментов в ферромагнетизме (см. § 2).

Как мы указывали выше, аналогичная ситуация наблюдается у чистых металлов Fe, Co, Ni, где моменты p являются дробными и одновременно магнитный резонанс дает $g \neq 2$. У чистых металлов объяснением дробности моментов может служить взаимодействие между внутренними d -электронами и s -электронами проводимости.

Перенесение этого объяснения на ферриты не может быть произведено буквально, так как ферриты обладают весьма высоким электросопротивлением и принадлежат к категории полупроводников, т. е. в них имеется чрезвычайно малое количество электронов проводимости по сравнению с числом атомов. Наимизм сопротивлением $\rho = 10^2 \text{ ом см}$ обладает $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, но и у него число электронов проводимости порядка одного электрона на 10^6 молекул. Феррит $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, сопротивление которого достигает 10^6 ом см , обладает одним электроном проводимости на 10^{10} молекул, да и то лишь при комнатной температуре. При низких температурах число

электронов проводимости в ферритах крайне мало и потому эти электроны не могут играть здесь той роли, какая им приписывается в металлах.

Для объяснения дробности магнитных моментов абсолютного насыщения у ферритов необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что положенное в основу теоретических расчетов момента представление о ферритах как о чисто ионных соединениях вряд ли может соответствовать действительности. Об этом обстоятельстве наглядно свидетельствуют оптические свойства ферритов, сохраняющиеся и при очень низких температурах, когда число электронов проводимости явно ничтожно мало. При таких условиях можно полагать, что s - и p -электроны образуют в кристалле феррита зоны, электроны которых в проводимости не участвуют. Эти s -электроны взаимодействуют, однако, с внутренними d -электронами.

На существование такого „подмагничивания“ этих „оптических“ s - и p -электронов со стороны d -электронов указывают также магнитооптические свойства ферритов. Известно уже давно, что константа K магнитного Керр-эффекта (вращения плоскости поляризации света при отражении) у ферритов примерно лишь на один порядок ниже, чем у металлического железа, кобальта и никеля (табл. 73), причем Керр-эффект в ферритах, как и в металлах, пропорционален намагниченности. Если бы Керр-эффект в ферритах был обусловлен действием одних лишь электронов проводимости, число которых мало, то сам эффект был бы, очевидно, крайне слаб.

В самом деле, как известно, отражательная способность, обусловленная свободными электронами, должна быть пропорциональна $\sqrt{\sigma}$, где σ — проводимость. Поскольку проводимость ферритов порядка 10^{-2} — 10^{-6} (ом см) $^{-1}$, то отражательная способность ферритов должна быть в 10^3 — 10^6 раз меньше отражательной способности ферромагнитных металлов, если она обусловлена свободными электронами. На самом деле отражательная способность ферритов весьма велика.

Данные табл. 73 свидетельствуют о том, что число s - и p -электронов, участвующих в магнитооптическом эффекте и „подмагничиваемых“ внутренними d -электронами, сравнимо с числом „молекул“ феррита.

Большой интерес представляет исследование тех ферритов, у которых происходит переход из нормального в обращенное состояние

Таблица 73

Эффект Керра [35]

Ферриты	K	Металлы	K
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	-5	Fe	-13
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	+6	Co	-15
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	-2	Ni	-16
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	+1		

и обратно при термической обработке. К такого рода ферритам относятся, например, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Если бы феррит $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ кристаллизовался в обращенной решетке, подобно $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, то средний магнитный момент его абсолютного насыщения должен был бы быть равным $\bar{p} = p_{\text{Mg}}$, т. е. $p_{\text{Mg}} \cdot$.

Поскольку же момент иона Mg^{2+} или атома Mg равен нулю, то и момент насыщения феррита $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ должен был бы быть равным нулю. Если бы, с другой стороны, он кристаллизовался в нормальной решетке, то все трехвалентные атомы (ионы) железа заполнили бы нацело В-подрешетку, а все двухвалентные атомы (ионы) расположились бы в А-решетке. В этих условиях момент абсолютного насыщения подрешетки А был бы равен нулю, а момент подрешетки В должен был бы привести к значению $p = 2p_{\text{Fe}} = 10 M_B$ на молекулу. Ни одно из этих значений на опыте не осуществляется, потому что, прежде всего, ни одно из указанных двух состояний не наблюдается в полной мере. При низких температурах структура близка к обращенной, при высоких она близка к нормальной. Чем выше температура, от которой закаливается образец, тем больше магнитный момент. Это видно из табл. 74.

Таблица 74

Зависимость среднего атомного момента $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ от термической обработки

$T^\circ \text{K}$ закалки	$\bar{p}$ в магнетонах Бора	$T^\circ \text{K}$ закалки	$\bar{p}$ в магнетонах Бора
1473	2,15	873	1,56
1253	1,98	798	1,21
1133	1,93	723	0,94
1073	1,86	688	0,95
913	16,00	473	0,86

В образце $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, у которого средний момент абсолютного насыщения оказался равным $1,2 M_B$, было обнаружено посредством дифракции нейтронов, что количество трехвалентных атомов Fe в подрешетке В на $\delta = 0,12 \pm 0,01$ больше половины общего их количества, а в подрешетке А на $\delta = 0,12 \pm 0,01$ меньше половины [336].

Действительно, поскольку момент $p_{\text{Fe}} = 5 M_B$, то $2\delta \cdot p_{\text{Fe}} = 1,2 \pm 0,1 M_B$.

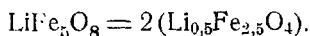
Таким образом, самый переход из одной подрешетки в другую и его влияние на средний момент насыщения в $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ экспериментально доказаны.

Магнитные исследования $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ показали, что $\bar{\rho}$ уменьшается с 2,56 до 1,66 M_B при понижении температуры, с которой закаливаются образцы. Из этих данных было получено путем экстраполяции значение $\bar{\rho} = 1,2 M_B$ для полностью обращенной структуры $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, приведенное в табл. 72 [834].

Особого внимания заслуживают ферриты $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, являющиеся, как уже указывалось, нормальными ферритами. Как показывает рентгеноструктурный анализ, в подрешетке *A* этих соединений располагаются ионы Zn^{++} или атомы *Zn* (или соответственно Cd^{++} или *Cd*), лишенные момента, между тем как все атомы трехвалентного *Fe* собраны в подрешетке *B*.

Эти соединения неферромагнитны и результирующий момент их $\bar{\rho}$ равен нулю. Между тем, если бы все атомы *Fe*, будучи сосредоточены в подрешетке *B*, ориентировались параллельно друг другу, мы получили бы $\bar{\rho} = 10$. Обращая внимание на это обстоятельство, Неэль приходит к заключению, что атомы *Fe* внутри одной подрешетки *A* или *B* ориентируют друг друга антипараллельно (антиферромагнетизм). Тот взаимный параллелизм внутри одной подрешетки, который, как мы видели, существует между атомами *Fe* во многих ферритах, обусловлен, по мнению Неэля, воздействием одной подрешетки на другую подрешетку. Это взаимодействие двух подрешеток друг на друга, и только оно, ориентирует атомы решетки *A* антипараллельно атомам решетки *B*, вследствие чего атомы каждой из этих подрешеток в отдельности оказываются ориентированными параллельно. В решетке $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ взаимодействие между подрешетками *A* и *B* отсутствует, так как одна из них (*A*) заполнена ионами или атомами, лишенными момента (Zn^{++} или Cd^{++}); поэтому здесь отсутствует и параллелизм в другой подрешетке (*B*). Однако, при достаточно низких температурах, как показывают новейшие данные, этот параллелизм наблюдается. У некубической модификации $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ слабый ферромагнетизм наблюдается при комнатной температуре.

2. Простые кубические ферриты, отличающиеся по своему составу от формулы $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Наряду с ферритами указанного выше стехиометрического состава было исследовано много разнообразных ферритов иного состава. Например:



В этом феррите трехвалентные ионы Fe^{+++} распределяются таким образом, что $\frac{3}{5}$ их общего количества располагаются вместе с немагнитными ионами Li^+ в *B*-подрешетке, а остальные $\frac{2}{5}$ —

в А-подрешетке. Результирующий момент насыщения вычисляется по теории Пезэя:

$$\bar{\rho} = \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{2} \right) 5 M_B = 2,5 M_B.$$

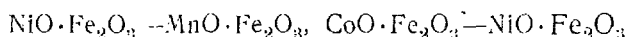
Опыт дает $2,6 M_B$.

3. Твердые взаимные растворы простых ферритов. Твердые растворы простых ферритов друг в друге можно разбить на две группы:

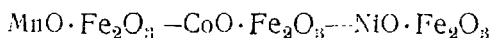
- а) взаимные растворы обращенных ферритов;
- б) взаимные растворы нормального и обращенного ферритов.

Рассмотрим эти группы в отдельности.

а) *Взаимные растворы обращенных ферритов.* Подробно исследованы системы



и



при варьировании относительного содержания Mn, Ni, Co [333].

Весьма замечательно, что, как показывает опыт, моменты абсолютного насыщения растворов этого типа могут быть рассчитаны по правилу смешения, причем для моментов отдельных компонентов необходимо при этом принимать те дробные (!) значения, которые найдены на опыте у простых ферритов.

Например, рис. 146 показывает зависимость экспериментально измеренного момента [333] от относительного содержания NiO и MnO.

Точно так же для раствора

$$\frac{1}{2} (\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2} (\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Рис. 146. Зависимость среднего атомного момента насыщения твердых растворов ферритов $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ от относительного содержания NiO и MnO.

вычисленный по правилу смешения момент равен:

$$\bar{\rho} = \left(\frac{1}{2} \cdot 2,4 \right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 3,7 \right) = 3,05 M_B,$$

между тем как опыт дает $\bar{\rho} = 3,04 M_B$.

Или, например, для раствора

$$\frac{1}{3} (\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) - \frac{1}{3} (\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) - \frac{1}{3} (\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

вычисленный момент равен:

$$\bar{\rho} = \left(\frac{1}{3} \cdot 4,6 \right) + \left(\frac{1}{3} \cdot 3,7 \right) + \left(\frac{1}{3} \cdot 2,4 \right) M_B = 3,57 M_B,$$

между тем как опыт дает $\bar{\rho} = 3,56 M_B$.

Гийо справедливо трактует эти опыты как экспериментальное доказательство того, что ионы Ni, Mn и Co сохраняют в растворах те же дробные моменты, которые они обнаруживают в простых ферритах.

Если дробность моментов простых ферритов обусловлена „подмагничиванием“ s - и p -электронов внутренними d -электронами, то описанные здесь особенности взаимных растворов обращенных ферритов можно, повидимому, интерпретировать следующим образом. Момент простого феррита $MO \cdot Fe_2O_3$ в случае $s, p-d$ -взаимодействия равен моменту двухвалентного атома M :

$$p = p_M = n_d \mu_M + \chi_M n_{sM},$$

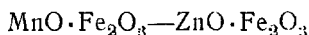
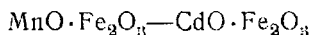
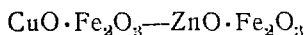
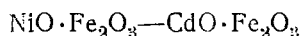
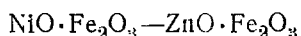
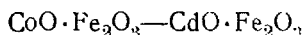
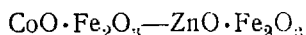
	Mn	Fe	Co	Ni
n_d	5	4	3	2
n_s	2	2	2	2
χ_M	-0,2	+0,015	+0,35	+0,2

Из опытов над растворами следует, что

$$\bar{p}_{\text{смеш. ферр}} = (\bar{n}_d + \bar{\chi}_M \bar{n}_s) M_B,$$

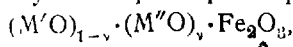
т. е. и число d -электронов $\bar{n}_d$ и коэффициент $\bar{\chi}_M$ для смешанного раствора определяются по правилу смешения.

б) *Взаимные растворы нормального и обращенного ферритов.* Поскольку в решетке нормальной шпинели кристаллизуются в основном $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и $CdO \cdot Fe_2O_3$, то исследованы наиболее подробно растворы этих ферритов с $MnO \cdot Fe_2O_3$, $CoO \cdot Fe_2O_3$ и $NiO \cdot Fe_2O_3$. В работах [333, 337-340] изучены главным образом следующие бинарные твердые растворы ферритов:



Рассмотрим общие свойства смешанных ферритов этого типа $M'O \cdot Fe_2O_3 - M''O \cdot Fe_2O_3$, где M' — переходной элемент Mn, Co, Ni, Cu, а M'' — Zn или Cd.

Поскольку атомы (ионы) Zn или Cd располагаются исключительно в А-подрешетке, то, при образовании смешанного феррита, содержанием цинка или кадмия заранее фиксируется число вакантных мест в А-подрешетке. Пусть твердый раствор выражается формулой



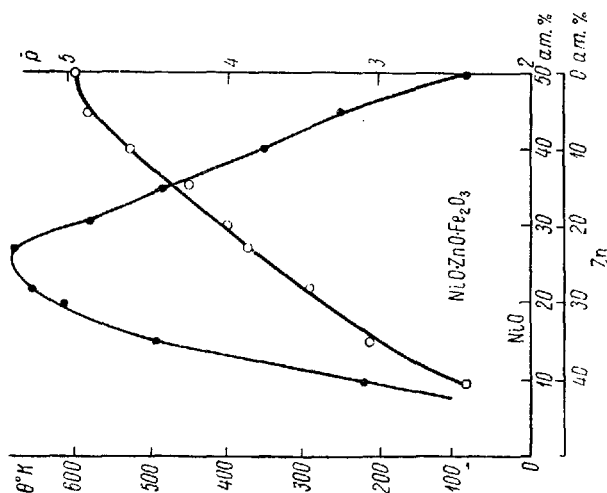


Рис. 147. Зависимость среднего атомного момента насыщения и температуры Кюри θ никель-цинковых ферритов от относительного содержания NiO и ZnO .

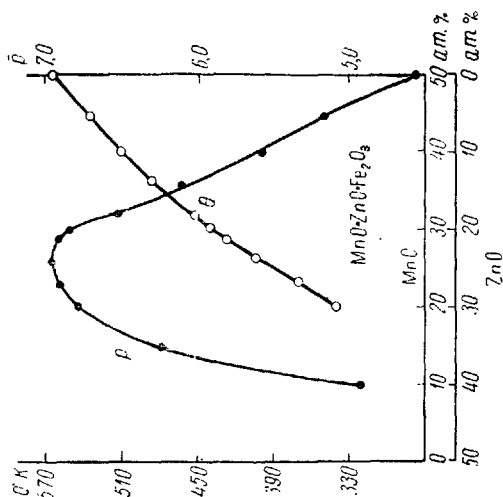


Рис. 148. Зависимость среднего атомного момента насыщения и температуры Кюри θ марганец-цинковых ферритов от относительного содержания NiO и ZnO .

где ν меняется от 0 до 1. Тогда в A -подрешетке располагается $(1 - \nu)$ атомов Fe и ν атомов M'' , а в B -подрешетке располагается $(1 + \nu)$ атомов Fe и $(1 - \nu)$ атомов M' . Поскольку магнитный момент M'' (Zn или Cd) равен нулю, момент насыщения выражается следующей формулой:

$$\bar{p} = [(1 + \nu)p_{\text{Fe}} + (1 - \nu)p_{\text{M}'}] - [(1 - \nu)p_{\text{Fe}}] M_B$$

или

$$\bar{p} = [2\nu p_{\text{Fe}} + (1 - \nu)p_{\text{M}'}] M_B.$$

Из этого выражения видно, что хотя ионы цинка (или кадмия) M'' лишены магнитного момента ($p_{\text{M}''} = 0$), их присутствие, измеряемое числом ν , увеличивает момент насыщения.

Однако, в силу упомянутого выше антиферромагнитного взаимодействия между трехвалентными атомами Fe внутри одной подрешетки, возрастание $\bar{p}$ имеет место лишь при $\nu < 0,5$ (рис. 147, 148), после чего момент снова падает. Если бы этого падения не было, $\bar{p}$ достигал бы в пределе значения 10 (рис. 149).

4. Гексагональные ферриты. К числу гексагональных ферритов относятся соединения вида $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, т. е. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Намагниченность насыщения при $T \rightarrow 0$ составляет здесь $p = 44$ на „молекулу“. Поскольку и ионы и атомы Ba лишены магнитного момента, носителем его являются, очевидно, только атомы Fe или ионы Fe^{+++} , обладающие обычно моментом $p = 5 M_B$.

Однако, если бы все эти атомы были ориентированы при насыщении параллельно полю, намагниченность насыщения составляла бы $p = 60$. Ратенау, изучавший эти вещества [841], полагает поэтому, что из 12 ионов Fe^{+++} , 10 ориентированы

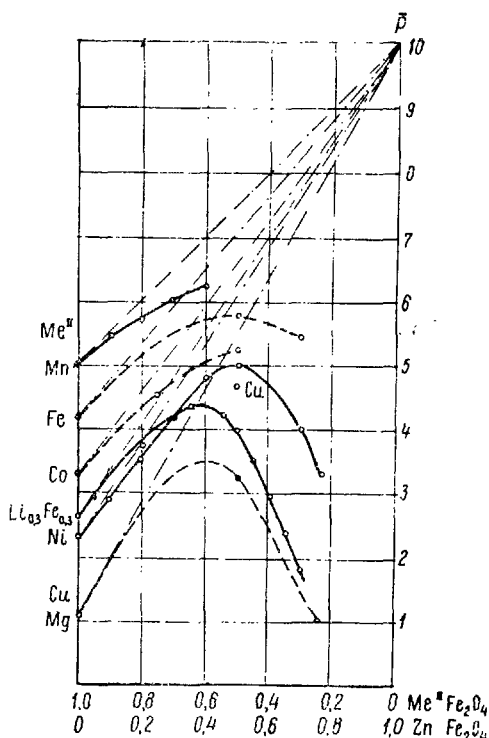


Рис. 149. Зависимость среднего атомного момента насыщения растворов ферритов от содержания компонентов.

параллельно, а 2 антипараллельно. При этом вычисленный момент оказывается равным $40 M_B$.

Хотя согласие вычисленного значения (40) с наблюдаемыми (44) никак нельзя считать удовлетворительным, однако соображения Ратенау представляют интерес. Он отмечает, что в решетке гексагонального феррита этого типа (рис. 150) можно различить две группы (подрешетки) ионов Fe^{++} . Ионы первой группы расположены вдоль прямых. Между этими ионами, по мнению Ратенау, существует очень

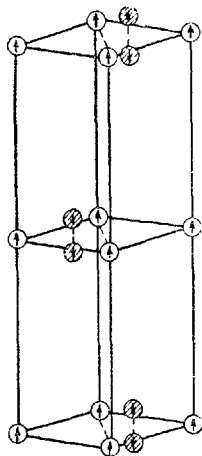
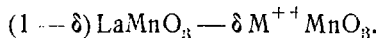


Рис. 150. Расположение ионов железа в кристалле $BaFe_{12}O_{19}$.

Ионы O^{--} и Ba^{++} на рисунке не указаны.

большое положительное взаимодействие. Вместе с тем в решетке имеется и вторая группа ионов Fe^{++} , сгруппированных в пары, расположенные относительно ионов первой группы и относительно друг друга под углом. Ратенау полагает, что ионы внутри каждой такой пары ориентированы параллельно друг другу, но отдельные пары ионов второй группы ориентированы антипараллельно по отношению к ионам первой группы и по отношению к другим парам второй группы. При этом получается упомянутое выше вычисленное значение момента насыщения в $40 M_B$. Ратенау подкрепил свои соображения тем фактом, что, как известно, соединение $KFe_{11}O_{17}$ антиферромагнитно с полной компенсацией момента. Он отмечает, что в кристалле $KFe_{11}O_{17}$ первая группа ионов Fe отсутствует вовсе, между тем как вторая имеется в наличии. Эти факты, конечно, не могут рассматриваться как доказательство справедливости теории, высказанной Ратенау, но они, несомненно, заслуживают внимания как материал для будущей теории.

5. Манганиты. Манганитами именуются $[343]$ кристаллы, имеющие состав $M^{++}MnO_3$, где M^{++} — двухвалентный ион, как то: Sr^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} . Эти манганиты образуют твердые растворы с манганитом La_3MnO_3 . Таким образом, образуются смешанные манганиты состава:



Характерной особенностью этих смешанных кристаллов является то, что в манганитах типа $M^{++}MnO_3$ ион марганца должен быть четырехзарядным (Mn^{++++}), а в манганите La_3MnO_3 ион марганца несет тройной заряд в виде иона Mn^{+++} . Это дает основание полагать, что в смешанных кристаллах типа $(1 - \delta)LaMnO_3 - \delta M^{++}MnO_3$ фигурируют ионы марганца двух типов: Mn^{+++} и Mn^{++++} . Эти смешанные манганиты обнаруживают в некотором интервале значений δ строние перовскита, изображенное на рис. 151.

Перовскитовая структура обнаружена в системе

$\text{LaMnO}_3\text{—CaMnO}_3$ в интервале значений $0 \leq \delta \leq 1$;

$\text{LaMnO}_3\text{—SrMnO}_3$ " " " $0 \leq \delta \leq 0,7$;

$\text{LaMnO}_3\text{—BaMnO}_3$ " " " $0 \leq \delta \leq 0,5$.

Все кристаллы системы перовскита обнаруживают ферромагнитные свойства. На рис. 152 изображена зависимость намагниченности насыщения от концентрации компонентов в системе $\text{LaMnO}_3\text{—CaMnO}_3$ при температуре 90°K . На рис. 153 приведена зависимость точки Кюри также смешанных манганитов от концентрации CaMnO_3 .

Максимум намагниченности насыщения, как и точки Кюри, соответствует составу $0,7 \text{LaMnO}_3\text{—}0,3 \text{CaMnO}_3$. В интервале значений δ от 0,25 до 0,35 насыщение соответствует полному параллелизму всех $3d$ -электронов ионов марганца. Пунктирная прямая на рисунке соответствует моменту, вычисленному в случае полного параллелизма всех спинов $3d$ -электронов ионов марганца. Аналогичные явления наблюдаются и в системах $\text{LaMnO}_3\text{—SrMnO}_3$ и $\text{LaMnO}_3\text{—BaMnO}_3$, но в этих соединениях, как уже указывалось, структура перовскита осуществляется не при всех значениях δ .

Ван-Сантен и Ионкер^[342] полагают, что в кристалле смешанного манганита можно различать три взаимодействия: во-первых, $\text{Mn}^{+++}\text{—Mn}^{+++}$, во-вторых, $\text{Mn}^{+++}\text{—Mn}^{++++}$ и, в-третьих, $\text{Mn}^{++++}\text{—Mn}^{++++}$. Они указывают, что из хода магнитного момента в зависимости от концентрации можно заключить, что взаимодействие $\text{Mn}^{+++}\text{—Mn}^{+++}$ практически ничтожно мало, взаимодействие $\text{Mn}^{+++}\text{—Mn}^{++++}$ — положительно, а взаимодействие $\text{Mn}^{++++}\text{—Mn}^{++++}$ — отрицательно.

Чрезвычайно важным обстоятельством является тот факт, что все взаимодействия ионов марганца друг с другом должны в этих кристаллах происходить путем косвенного обмена через ионы кислорода O^{--} . Если рассматривать этот косвенный обмен в свете теории Андерсона — Ван-Флека, то следует заметить, что ионы Mn^{+++} и Mn^{++++} имеют конфигурацию $3d^4$ и $3d^5$ соответственно. Поэтому любые взаимные переходы d -электрона с одного иона на другой во всех упомянутых видах взаимодействия сохраняют $n_d \leq 5$. В этом случае, с точки зрения вышеизложенной теории, взаимодействие должно было бы быть всегда положительным, т. е. ферромагнитным, чего, повидимому, нет.

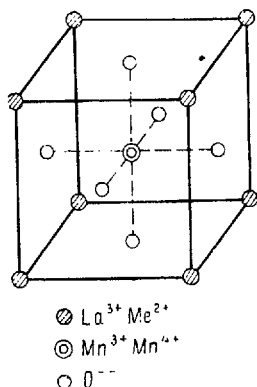


Рис. 151. Строение кристаллов манганитов типа $\text{LaMnO}_3\text{—MMnO}_3$.

Следует, однако, заметить, что смешанные манганиты обладают, по замечанию Ван-Сантена и Йошкера, очень значительной электропроводностью. Нам представляется поэтому вообще сомнительной упрощенная концепция, рассматривающая эти вещества как ионные соединения. Далее вызывает сомнение значение максимального момента насыщения, выведенное указанными выше авторами из намагниченности

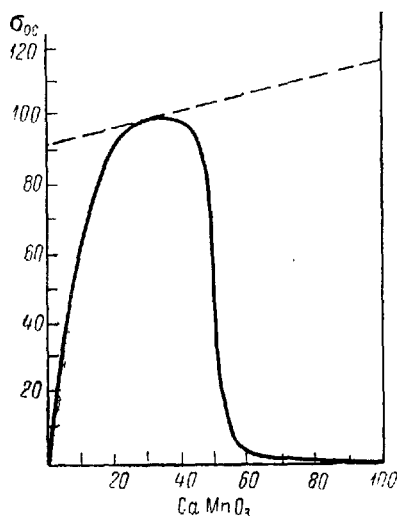


Рис. 152. Зависимость намагниченности насыщения σ манганита от % содержания CaMnO_3 при 90°K .

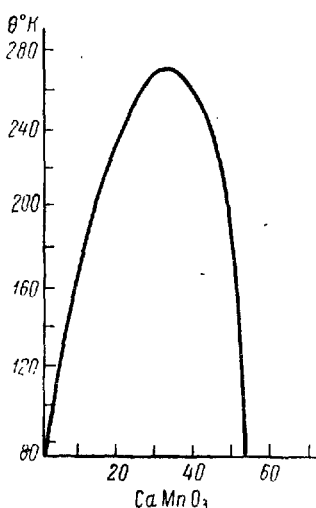


Рис. 153. Зависимость температуры Кюри θ от % содержания CaMnO_3 в манганите.

при 90°K . Следует полагать, что максимальный момент насыщения, соответствующий 0°K , лежит несколько выше максимума рис. 152, а значит и выше пунктирной прямой. Поэтому проблема вычисления моментов, как и проблема взаимодействия в этих соединениях, остается покамест не вполне ясной.

§ 6. Магнитные свойства выше точки Кюри

Чистые металлы. Исследование ферромагнитных элементов выше точки Кюри показывает, что при $T \gg \theta$ восприимчивость χ_m следует закону:

$$\chi_m = \frac{C_m}{T - \theta'}, \quad (1.87)$$

где $\theta' \neq \theta$ и превосходит соответствующую θ на несколько десятков градусов. Таким образом, $\frac{1}{\chi_m}$ линейно растет в зависимости от $(T - \theta')$ (рис. 154а и б и 155а и б).

Мы рассмотрим сначала группу железа, т. е. металлы Fe, Co, Ni, а затем — группу редкоземельных металлов Gd, Dy, Er.

Измеренные данные представлены в табл. 75.

Таблица 75

 Значения Θ' и C_m для металлов Fe, Co и Ni

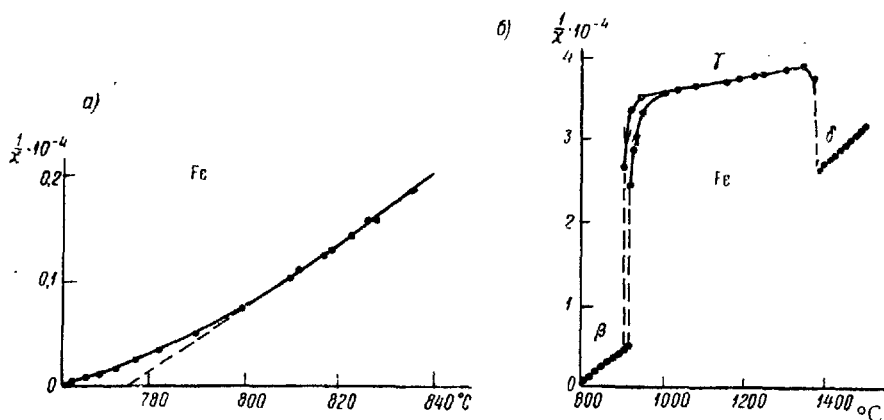
Металл	$\Theta^\circ\text{K}$	$\Theta'^\circ\text{K}$	C_m эксп.	Литература и рисунки
Fe	1043	1101	1,2676	[343] и рис. 154а и б
Co	1393	1403—1428	1,2264	[344]
Ni	631	650	0,323	[283] и рис. 155а и б

У всех этих металлов вблизи точки Кюри, т. е. при T , лишь слегка превосходящей Θ , наблюдается переходная область.

Известно из общей теории парамагнетизма, что константа Кюри

$$C_m = \frac{NM_B^2 g^2 j(j+1)}{3k}.$$

Представляет интерес вопрос о том, как следует интерпретировать значения C_m , наблюдаемые для этих ферромагнетиков.


 Рис. 154. Зависимость магнитной восприимчивости Fe от температуры (выше Θ):

а — по опытам Поттера [343], б — по опытам Сёксмита и Пирса [44].

Возможны три простейших способа интерпретации C_m . Эти три способа приводят к различным значениям константы Кюри C_m , которые и могут быть сопоставлены с экспериментальными данными. В табл. 76 и 77 приведены эти значения C_m , причем C'_m вычислено

в предположении, что в парамагнетизме участвует такое же количество n спинов ($g = 2, j = \frac{1}{2}$) на атом, какое обнаруживается в насыщении $n = 2,2$ для Fe, $n = 1,7$ для Co, $n = 0,605$ для Ni:

$$C'_m = \frac{NM_B^2 n}{k};$$

C''_m вычислено в предположении, что в каждом атоме:

1) спиновые моменты d -электронов тесно связаны между собой

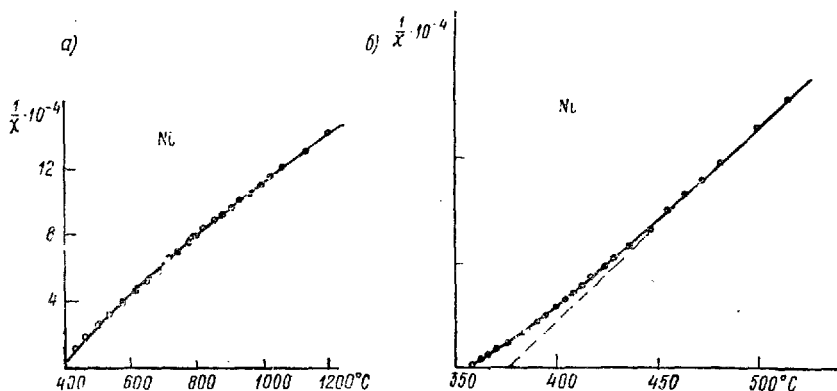


Рис. 155. Зависимость магнитной восприимчивости Ni от температуры (выше Θ):
а — по опытам Сёксемита и Пирса [34], б — по опытам Вейсса и Форрера [32].

внутри атома и образуют результирующий спин $n_d \cdot \frac{1}{2} = S_d$, которому соответствует

$$C_d = \frac{4NM_B^2 S_d(S_d + 1)}{3k};$$

2) спиновые моменты s -электронов, также тесно связанные друг с другом, образуют результирующий спин $n_s \cdot \frac{1}{2} = S_s$, которому соответствует

$$C_s = \frac{4NM_B^2 S_s(S_s + 1)}{3k}.$$

Предполагается, что на d -электроны действует внешнее поле H , а на s -электроны действует поле χH . Таким образом, намагниченность металла в поле H (на моль)

$$I_m = (\chi_d + \chi_s) H = \frac{C_d + \chi C_s}{T - \Theta'} H = \chi_m H,$$

так что восприимчивость вещества

$$\chi_m = \frac{C_d + \chi C_s}{T - \Theta'}.$$

и $C_m'' = C_d + \chi C_s$. Значения C_m'' вычислены в предположении

$$n_d = 4, \quad n_s = 2, \quad \chi = -0,89 \text{ для Fe, } n_d = 3, \quad n_s = 2, \\ \chi = -0,65 \text{ для Co, } n_d = 2, \quad n_s = 2, \quad \chi = -0,7 \text{ для Ni,}$$

т. е. для χ приняты числа, полученные из насыщения (см. стр. 323).

Конечно, эти предположения не могут считаться строго обоснованными.

Приведем вычисленные значения молярной константы Кюри C_m для различных n_s (табл. 76), а также C_m' и C_m'' (табл. 77).

Как видно из табл. 77, ни одно из значений C_m' не соответствует опытным фактам. С другой стороны, C_m'' , вычисленные для Co и Ni, согласуются с опытными значениями C_m . Для Fe предположения $n_d = 4$ и $n_s = 2$ явно противоречат опыту. Хотя в настоящий момент еще неясно, чем вызвано расхождение теории с опытом у железа, однако согласие с опытом, полученное для Co и Ni, доказывает, что гипотеза, на которой был основан расчет, в общих чертах соответствует действительности.

Иногда высказываются сомнения относительно точности и надежности экспериментальных значений C_m для Fe ввиду того, что температурный

Таблица 76

Значения C_m при различных n_s

n_s	C_m выч.
1	0,375
2	1,00
3	1,876
4	3,00
5	4,38
6	6,00
7	7,85

Таблица 77

Сравнение вычисленных значений C_m с экспериментом

Металл	C_m' выч.	C_m'' выч.	C_m эксп.	Литература
Fe	0,830	2,11	1,2676	[348], [349], [414]
Co	0,637	1,226	1,2264	[348]
Ni	0,227	0,300	0,323	[344], [318]

интервал существования β -Fe простирается лишь от 760 до 920°C, между тем как закон Кюри — Вейсса для ферромагнетиков должен быть верен лишь вдали от точки Кюри. Необходимо подчеркнуть, что это обстоятельство было учтено авторами [348, 349, 411]. Известно, что небольшие примеси Sn, Si, V и Al снижают точку Кюри и сужают область существования γ -фазы, так что при некотором содержании этих примесей γ -фаза отсутствует вовсе (рис. 156). Упомянутые выше авторы исследовали в интервале примерно от 950 до 1100°C железо с различным точно известным содержанием

примесей, и обнаружили строго линейный ход $\frac{1}{\chi}$. Они экстраполировали измеренные значения C_m к чистому железу (рис. 157). Согласие всех опытных данных свидетельствует о надежности полученного значения C_m .

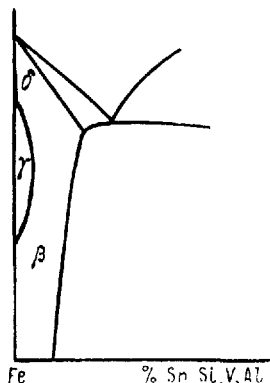


Рис. 156. Фазовая диаграмма Fe с примесью Sn, Si, V или Al. Исчезновение γ -фазы.

Мы рассматривали до сих пор лишь одну модификацию железа β -Fe, существующую до температуры 1220°C . Выше этой температуры железо переходит в модификацию γ -Fe, отличающуюся от β -Fe прежде всего тем, что γ -Fe кристаллизуется в решетке куба с центрированными гранями, между тем как β -Fe кристаллизуется в пространственно-центрированных кубах. Модификация γ -Fe является устойчивой в интервале температур до 1650°K . Далее железо переходит в модификацию δ -Fe, вновь кристаллизующуюся в пространственно-центрированной кубической решетке. Переходы $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons \delta$ сопровождаются резким изменением магнитных свойств (рис. 154 б). По некоторым данным δ -Fe обладает той же константой

Кюри, что и α -Fe. γ -Fe следует закону Кюри — Вейсса $\chi_m = \frac{C_m}{T - \Theta'}$, причем

в диапазоне температур от 1200° до 1400°K :

$C_m = 6,73$, $\Theta' = -3180^\circ$ (Фалло [414]);

$C_m = 6,45$, $\Theta' = -2800^\circ$ (Сёксмит и Пирс [344]);

в интервале температур от 1420° до 1640°K :

$C_m = 5,20$, $\Theta' = -2150^\circ$ (Фалло [414]).

Отрицательный знак при Θ' может быть интерпретирован, согласно П. Вейссу, как свидетельство отрицательного магнитного поля, т. е. антиферромагнитного взаимодействия между атомами. Однако огромная абсолютная величина Θ' в данном случае показывает, что в γ -Fe это взаимодействие крайне велико. Теория же столь сильного взаимодействия не может быть рассчитана приемами теории Вейсса и не приводит к закону Кюри — Вейсса. Таким образом, физический смысл константы Кюри у γ -Fe остается неясным. Это обстоятельство усугубляется еще тем, что получающиеся из опытов

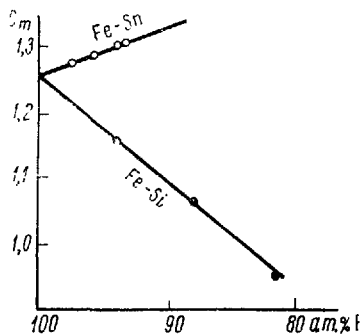


Рис. 157. Зависимость константы Кюри C_m железа от содержания примесей Sn и Si.

над γ -Fe константы $C_m = 6,45-6,72$ (для более низкого интервала температур) и $C_m = 5,20$ (для более высокого интервала) сами по себе представляются слишком большими для нормального атома Fe.

В самом деле, максимальный возможный спиновый момент у атома железа в нормальном состоянии ($3d^6 4s^2$) равен $6M_B$, а в ближайшем возбужденном состоянии ($3d^7 4s$) равен $4M_B$. Между тем экспериментальной константе Кюри $C_m = 6,45-6,72$ соответствует спиновый момент больший $6C_B$. Некоторые авторы полагают, что благодаря высокой температуре в моменте атома γ -Fe значительную роль играют орбитальные моменты. Однако это предположение неправдоподобно, поскольку при более высокой температуре у δ -Fe орбиты оказываются вновь „замороженными“. Таким образом, можно полагать, что C_m у γ -Fe не соответствует в полной мере константе Кюри.

Редкоземельные металлы Gd и Dy оказались, как известно, ферромагнитными. Выше точек Кюри они следуют закону Кюри — Вейсса (табл. 78)

Таблица 78

Значения θ' и C_m для гадолиния и диспрозия

Металл	$\theta^\circ \text{K}$	$\theta' ^\circ \text{K}$	C_m эксп.	Литература
[Gd	289	302	7,87	[347]
Dy	~ 150	159	13,6—14,0	[227], [345]

У редкоземельных элементов внутренними, участвующими в ферромагнетизме электронами являются f -электроны: у атома Gd — семь f -электронов, у Dy — десять f -электронов.

Изучение магнитных свойств гадолиния и диспрозия выше точки Кюри позволяет выяснить, как связаны между собою эти f -электроны. Для этой цели мы вычислили (табл. 79) константы Кюри (на моль), исходя из различных предположений, а именно:

C'_m — вычислена в предположении: 1) что в магнетизме редкоземельных металлов участвуют только спиновые моменты f -электронов и 2) что связь между f -электронами внутри атома слабее, чем связь между f -электронами разных атомов. В этом случае

$$C'_m = \frac{NM_B^2}{k} n_f,$$

где n_f — число f -электронов на атом.

C''_m — вычислена в предположении: 1) что участвуют в магнетизме только спинные моменты f -электронов и 2) что связь между ними

(рассчитанная на 1 г сплава) имеет следующий ход в зависимости от состава (рис. 158 и 159).

Следует отметить, что фазы Fe_2Ni , Fe_3Ni_2 и FeNi_2 , отмеченные как особые точки на диаграмме хода намагниченности насыщения при низких температурах, незаметны выше точки Кюри. Это естественно, поскольку упорядоченная структура при высоких температурах разрушается. Между тем как ход константы Кюри в системе $\text{Fe}—\text{Ni}$ и $\text{Fe}—\text{Co}$ имеет нелинейный характер, в системе $\text{Ni}—\text{Co}$ константа

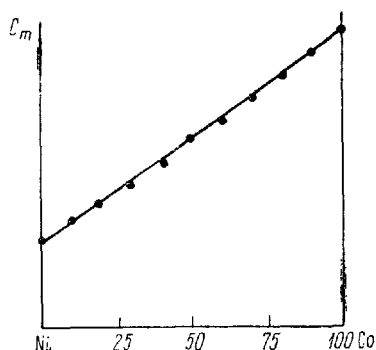


Рис. 159. Зависимость константы Кюри C_m в системе сплавов $\text{Ni}—\text{Co}$ от содержания компонентов.

Кюри линейно изменяется с концентрацией. Мы видели выше (§ 5), что момент абсолютного насыщения в сплавах $\text{Ni}—\text{Co}$ также имеет строго линейный ход, свидетельствующий о том, что оба металла сохраняют при всех концентрациях свои средние атомные моменты насыщения.

Это обстоятельство, как мы видели, может быть естественно объяснено с позиций теории Вонсовского—Власова как результат того, что коэффициенты χ в выражении $n = n_d + \chi n_s$ для Ni и Co имеют очень близкие значения. Данное объяснение остается справедливым и для области высоких температур, поскольку, как показано выше, коэффициент χ у Co и Ni остается практически независимым от температуры.

2. Бинарные сплавы ферромагнитных металлов с нормальными металлами. Произведенные многочисленными авторами исследования показали, что при малых концентрациях примеси магнитная восприимчивость подчиняется закону

$$\chi = a + \frac{C}{T - \theta'}, \quad (\text{IV.30})$$

где a — не зависящая от температуры величина, меняющаяся с концентрацией. Константа Кюри C изменяется линейно в зависимости от содержания примеси по закону $C_{\text{спл}} = C - \nu \Delta C'$ [251], где ν — атомный процент примеси. Неэль утверждал на основании своих расчетов, что $\Delta C'$ растет пропорционально числу валентных электронов ν атома примеси. Однако опытные данные не укладываются в простую линейную зависимость.

В табл. 80 [18, 44, 54, 353] даны фактические значения $\Delta C'$ для различных веществ, растворенных в Fe и Ni .

Было сделано несколько попыток интерпретации этих данных, однако все они не являются однозначными и вызывают сомнения.

Повидимому, они не смогут быть поняты до тех пор, пока не будет найдено адекватное объяснение формулы Садрона, характеризующей свойства этих сплавов при низких температурах.

Интерметаллические соединения. Ферромагнитные соединения, как правило, не следуют закону Кюри — Вейсса при температурах выше точки Кюри. Примером может служить соединение Mn_2Sb . Неэль показал [89], что эти вещества нередко следуют закону Кюри — Неэля

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta'}, \quad (IV.31)$$

причем

$$C = \lambda C_a + \mu C_b,$$

где C_a — константа Кюри одного типа атомов, а C_b — другого.

О попытке Неэля интерпретировать остальные параметры этой формулы см. ниже.

Как мы уже упоминали, Гийо [225] полагал, что в Mn_2Sb одна половина атомов марганца имеет момент 5 магнетонов, а другая — 3.

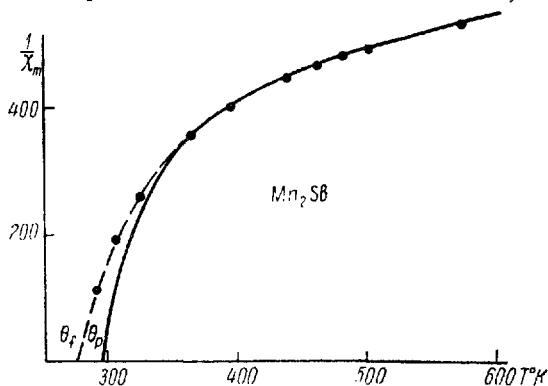


Рис. 160. Зависимость магнитной восприимчивости Mn_2Sb от температуры выше точки Кюри.

Неэль показал, что эта гипотеза не противоречит опытным данным о восприимчивости Mn_2Sb выше точки Кюри (рис. 160).

Таблица 80
Влияние примесей на константу Кюри железа и никеля

Растворитель	Примесь	$\Delta C'$	ν
Fe	V	— 0,50	5
	Sn	+ 0,74	4
	Si	— 1,65	4
	Al	— 0,82	3
Ni	Cu	— 0,43	1
	Al	— 1,40	3
	Ti	— 1,70	4
	Sn	— 2,4	4
	Sb	— 2,8	5
	V	— 3	5
	Mo	— 3—4	6
	W	— 3,0—3,2	6
	Cr	— 1,5	6

В случае справедливости гипотезы Гийо константа Кюри, рассчитанная на один атом Мп, должна быть равна

$$C = \frac{1}{2} C_{(j=\frac{5}{2})} + \frac{1}{2} C_{(j=\frac{3}{2})} = 3,08.$$

Неэль обнаружил, что Mn_3Sb подчиняется формуле

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{3,11} + 295,2 - \frac{14\,500}{T - 542,4}.$$

Иными словами, для C из опыта получается значение 3,11 вместо теоретического 3,08. Это лишний раз показывает, что коэффициент C в законе Кюри—Неэля приблизительно соответствует обычной константе Кюри.

Ферриты и манганиты. У всех простых ферритов выше точки Кюри восприимчивость не следует закону Кюри—Вейсса, а обнаруживает совершенно иной ход.

Исходя из описанного выше (см. стр. 335) представления об антиферромагнитном взаимодействии A - и B -подрешеток в кристалле феррита, Неэль пришел к выводу, что восприимчивость χ ферритов и им подобных веществ подчиняется закону следующего вида:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C_{Fe^{+++}}} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \Theta'}. \quad (IV.31)$$

При этом

$$\frac{1}{\chi_0} = n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta), \quad (IV.32)$$

$$\sigma = n^2 C_{Fe^{+++}} \lambda\mu [\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2, \quad (IV.33)$$

$$\Theta' = n C_{Fe^{+++}} \lambda\mu(2 + \alpha + \beta), \quad (IV.34)$$

а $C_{Fe^{+++}} = 4,377 \approx 4,4$ на основании опытных данных о ионе Fe^{+++} .

В тех случаях, когда магнитным моментом обладает не только атом (ион) трехвалентного Fe , но и ион M в формуле феррита, Неэль показывает, что константа Кюри C является суммой

$$C = \sum_i (\lambda_i + \mu_i) C_i, \quad (IV.35)$$

где значок i относится к определенному виду атомов (ионов), а коэффициенты λ_i и μ_i характеризуют распределение этого вида атомов по A - и B -подрешеткам. Здесь λ —доля трехвалентных атомов Fe , расположенных в A -подрешетке, между тем как $\mu = (1 - \lambda)$ —остальная доля этих атомов, расположенных в B -подрешетке. Далее, молекулярное поле, действующее на атом в узле A -подрешетки:

$$h_a = n(\lambda\lambda I_a + \mu\mu I_b), \quad (IV.36)$$

а поле, действующее на атом в узле B -подрешетки:

$$h_b = n(\beta\mu I_b + \alpha\lambda I_a), \quad (IV.37)$$

причем ε может принимать значения только либо $+1$, либо -1 . Таким образом, коэффициенты α , β , ε и n характеризуют молекулярные поля, т. е. взаимодействие атомов. На основании экспериментальных данных [929] Неэль смог определить численные значения параметров, входящих в выражение для $\frac{1}{\chi}$ (табл. 81).

Таблица 81

Эмпирические константы закона Кюри - Неэля *)

Ферриты	$\frac{1}{\chi_0}$	ε	$\theta^\circ \text{K}$	$\theta' ^\circ \text{K}$	Интервал температур, где справедлив закон Кюри - Неэля, $^\circ \text{C}$
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ I	98,9	4 900	691,8	635	420 - 720
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ II	86,1	829	705,2	711	180 - 720
$\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (a)	99,1	3 537	750,0	772	550 - 720
$\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (b)	103,9	6 513	703,06	750	550 - 750
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	97,6	3 323	744,1	766	530 - 710
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	79,97	3 533	881,0	905	680 - 710
$\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ I ферр.м.	46,6	6 200	555,3	622	450 - 750
$\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ II парам.	52,9	12 370	384,0	—	450 - 750
$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	97,26	26 400	366,7	—	100 - 710
$\text{CuO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	79,13	71 333	119 (?)	—	370 - 700
$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	65,7	19 000	1210 (?)	—	30 - 700

Ценным является, по нашему мнению, то, что Неэль впервые теоретически получил вид закона температурной зависимости парамагнетизма ферритов в области температур выше точки Кюри, хорошо согласующийся с опытом при надлежащем выборе параметров. Вместе с тем необходимо признать, что путь, которым Неэль получил вид этого закона, не может претендовать на строгость, так как представления, положенные в основу его теории, являются, как уже указывалось, лишь грубым приближением.

Все параметры табл. 81 вычислены при следующих значениях константы C .

Если двухвалентный M лишен момента (Mg , Pb , Zn , Cd), то

$$C = 2C_{\text{Fe}^{3+}} = 2 \cdot 4,38 = 8,76;$$

для никелевого феррита

$$C = 2C_{\text{Fe}^{3+}} + 1C_{\text{Ni}^{2+}} = 9,76,$$

для медного феррита

$$C = 2C_{\text{Fe}^{3+}} + 1C_{\text{Cu}^{2+}} = 9,13.$$

*) Восприимчивость отнесена к одной молекуле феррита.

Подробное исследование температурного хода восприимчивости некоторых ферритов ясно показывает, что параметры $\frac{1}{\chi}$, σ и C сильно варьируют от образца к образцу при одинаковом составе. В табл. 82 для сравнения приведены данные нескольких авторов.

Таблица 82

Параметры, характеризующие температурный ход восприимчивости ферритов

Феррит	$\frac{1}{\chi_0}$	σ	$\Theta^\circ \text{K}$	$\Theta'^\circ \text{K}$	$C_{\text{эксп}}$	$C_{\text{теор}}$	Литература
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	103,2	15 100	777	869	14,2	11,76	[353]
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	98,15	19 000	760	869	11,76	11,76	[356]
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	111,9	11 550	744	812	13,9	10,64	[355]
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	191,8	7 750	863	896	19,5	9,76	[353]
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	79,97	3 533	881	905	8,8	9,76	[354]
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	153	—	—	—	14,0	8,8	[354]

Попытка Неэля объяснить расхождение между $C_{\text{эксп}}$ и $C_{\text{теор}}$ ссылкой на влияние теплового расширения, как показал уже Фоз, необоснована. Очевидно, $C_{\text{эксп}}$ в законе Кюри — Неэля может несколько отличаться от обычной константы Кюри.

Квантовомеханическая теория парамагнетизма простых ферритов выше точки Кюри предложена недавно К. Б. Власовым и Б. Х. Ишмухаметовым. Она передает, во всяком случае, общую картину явления и общий вид температурной зависимости $\frac{1}{\chi_m}$.

Магнитные свойства выше точки Кюри смешанных ферритов еще не получили адекватной трактовки. Поэтому мы на этих веществах специально не останавливаемся.

Что касается манганитов, то, как указывают Ван-Сантен и Ионкер [342], восприимчивость смешанных манганитов состава $(1-\delta)\text{LaMnO}_3 - \delta\text{M}^{++}\text{MnO}_3$ следует закону Кюри — Вейсса $\frac{1}{\chi_m} = \frac{C}{T - \Theta'}$. Магнитный момент соответствует смеси ионов Mn с конфигурациями d^3 и d^4 , причем участвуют в магнетизме только спиновые моменты. Константы Θ' оказываются положительными при малых δ и отрицательными при больших δ .

§ 7. Точка Кюри

Чистые металлы. Как явствует из теории ферромагнетизма, температура Кюри характеризует собою величину энергии обменного взаимодействия. Поэтому исследование положения точки Кюри и ее изме-

нений в зависимости от различных условий представляет значительный интерес.

Из простейших соображений можно полагать, что

$$\Theta \cong \frac{2Azp^2}{k},$$

где p — момент абсолютного насыщения одного атома (в магнетонах Бора), если полагать, что в ферромагнетизме участвуют только спиновые моменты; z — координационное число (т. е. число ближайших атомов около данного атома в кристаллической решетке); A — энергия взаимодействия двух спинов, расположенных в двух соседних узлах решетки. Как показано на стр. 312, это соотношение не соблюдается у Fe, Co и Ni.

Однако у металлов Fe, Co и Ni, кристаллизующихся в различных решетках с различными межатомными расстояниями, очевидно, что A , z и p различны. Неэль^[358] обратил внимание на то, что у редкоземельных металлов Gd, Tb, Dy и Er, кристаллизующихся в гексагональной решетке, соответствующей плотной упаковке шаров, не только одинаково z , но и почти одинаковы расстояния между f -электронами соседних атомов (около 2,72—2,74 Å) и, следовательно, почти одинаковым должно быть значение $A \sim \Theta/p^2$.

Как видно из табл. 83, постоянство $\frac{\Theta}{p^2}$ сохраняется у Gd, Tb, Dy.

С. В. Вонсовский^[883] показал, что у Fe, Co и Ni величина точки Кюри Θ определяется не только взаимодействием d -электронов, но и взаимодействием d -электронов с s -электронами (электронами проводимости).

Если бы s — d -взаимодействия не было, то точки Кюри этих ферромагнетиков лежали бы значительно ниже. При этом оказывается, что ферромагнетизм может существовать лишь в том случае, если энергия взаимодействия d -электронов друг с другом больше, чем энергия s — d -взаимодействия. Если обозначить через Θ_d точку Кюри, соответствующую одному лишь d — d -взаимодействию, а через Θ_{sdd} — точку Кюри, соответствующую всему комплексу взаимодействий, то оказывается, что

$$\Theta_{sdd} = \frac{\Theta_d}{1 - \frac{\delta}{A}}, \quad (\text{IV.38})$$

где δ — энергия s — d -взаимодействия, а A — энергия d — d -взаимодействия. Ферромагнетизм возможен лишь в том случае, если $\delta < A$.

Таблица 83

Точки Кюри редкоземельных металлов

	$\Theta^\circ \text{ К}$	p^2	Θ/p^2
Gd	289 [359]	50,4	5,7
Tb	200 [?]	36	5,55
Dy	155 [359]	25	6,2
Er	80 [359]	9	~ 9

Неоднократно привлекал внимание вопрос о воздействии давлений на положение точки Кюри Fe, Co, Ni. Можно полагать что изменение межатомных расстояний, вызванное всесторонним давлением, должно отразиться на энергии взаимодействия, а следовательно, в конечном итоге — на значении Θ . Теоретически очевидно, что изменение межатомных расстояний в этих металлах должно по-разному отразиться на $d-d$ - и на $s-d$ -взаимодействии. Таким образом, вопрос этот оказывается сложным и до сих пор не разрешен. Экспериментальное исследование по воздействию всестороннего давления при высоких температурах представляет большие

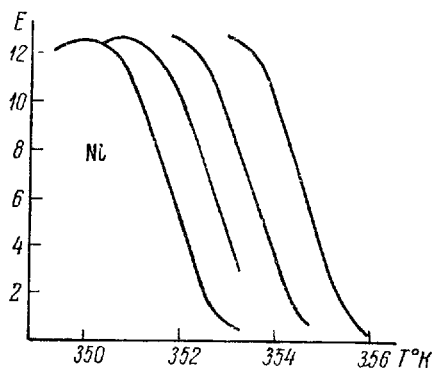


Рис. 161. Зависимость вторичного напряжения от давления и температуры Ni в опытах Патрика.

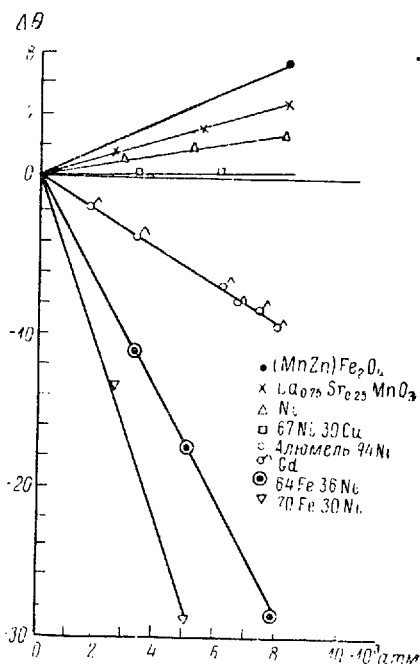


Рис. 162. Смещение точки Кюри Θ под давлением.

трудности. На большом числе образцов оно осуществлено недавно Л. Патриком [360]. Изучаемые образцы брались в форме кольца. На них наматывались две обмотки; первичная обмотка питалась переменным током. Измерялось напряжение на вторичной обмотке. Примерные кривые зависимости вторичного напряжения от давления и температуры приведены на рис. 161.

На рис. 162 приведены результаты исследования различных веществ относительно смещения точки Кюри под давлением. Заметим, что $\frac{d\Theta}{dP}$, как явствует из этих опытов, имеет положительный знак для феррита $(Mn, Zn)Fe_2O_4$, манганита $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, никеля и отрицательный знак — для гадолиния и всех исследованных сплавов.

К. П. Беловым [36] было произведено в свое время также на обширном материале систематическое исследование смещения точки Кюри при односторонней упругой деформации путем изучения влияния этой деформации на парапроцесс. Представляется интересным сравнить эти данные с данными Патрика, тем более, что американский автор совершенно не упоминает работы советского автора.

Следует иметь в виду, что из данных Патрика получается $\frac{d\theta}{dP_{\text{всестор}}}$, а из данных К. П. Белова $\frac{d\theta}{dP_{\text{одностор}}}$. Но, можно ожидать, что $3 \frac{d\theta}{dP_{\text{одностор}}} \approx \frac{d\theta}{dP_{\text{всестор}}}$. В табл. 84 приведены соответствующие результаты этих работ.

Таблица 84

Влияние давления на температуру точки Кюри

Металл	$\frac{d\theta}{dP_{\text{всест}}} \cdot 10^3 \frac{\text{град}}{\text{атом}}$ (Патрик)	$3 \frac{d\theta}{dP_{\text{одностор}}} \cdot 10^3 \frac{\text{град}}{\text{атом}}$ (Белов)
Fe	$0 \pm 0,1$	—
Co	$0 \pm 0,1$	—
Ni	$+0,35 \pm 0,01$	$+0,441$
Gd	$-1,2 \pm 0,05$	—
96Fe 4Si	$-0,1 \pm 0,1$	—
90Fe 10Si	$+0,2 \pm 0,2$	—
70Fe 30Ni	$-5,8 \pm 0,2$	—
68Fe 32Ni	—	$-4,56$
64Fe 36Ni	$-3,6 \pm 0,1$	$-3,81$
62Fe 38Ni	—	$-2,55$
68Ni 32Fe	$-0,1 \pm 0,1$	—
Монель	$+0,07 \pm 0,03$	—
Алюмель (94Ni)	$+0,04 \pm 0,02$	—
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$+0,9 \pm 0,4$	—
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$	$+0,6 \pm 0,04$	—

Из таблицы видно, что мы имеем уже достаточно надежные данные о смещении точки Кюри под давлением.

К сожалению, эти данные не позволяют пока сделать однозначные выводы о зависимости обменного интеграла от расстояния, что представляло бы несомненный интерес.

Твердые растворы металлов. 1) Бинарные растворы переходных элементов в ферромагнетиках. Подробная теория точки Кюри этих растворов разработана С. В. Вонсовским [363], а экспериментальная проверка осуществлена А. П. Комаром [368].

Для неупорядоченного сплава (при любом составе) получается

$$\Theta = \frac{z}{2k} (N_1^2 A_1 + N_2^2 A_2 + 2N_1 N_2 A_{12}), \quad (\text{IV. 39})$$

где N_1 и N_2 — относительные концентрации каждого компонента, A_1 , A_2 и A_{12} — обменные интегралы (энергии), а z — число ближайших соседей любого атома в длинной решетке.

Поскольку $N_1 + N_2 = 1$, для зависимости точки Кюри от концентрации одного компонента (N_2) получается:

$$\Theta = \frac{z}{k} [A_1 - 2N_2(A_1 - A_{12}) + N_2^2(A_1 + A_2 - 2A_{12})]. \quad (\text{IV. 40})$$

Квадратичная зависимость точки Кюри от N_2 в общих чертах согласуется с опытными фактами (рис. 163 и 164 для Fe—Ni, Co—Ni). Точки Кюри для

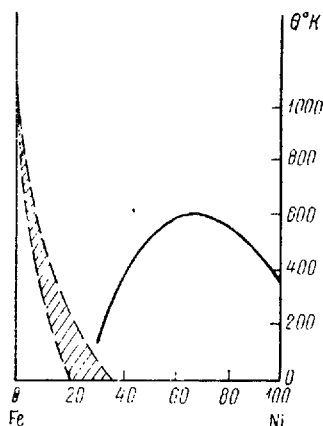


Рис. 163. Зависимость температуры Кюри Θ от относительного содержания компонентов в системе Fe—Ni.

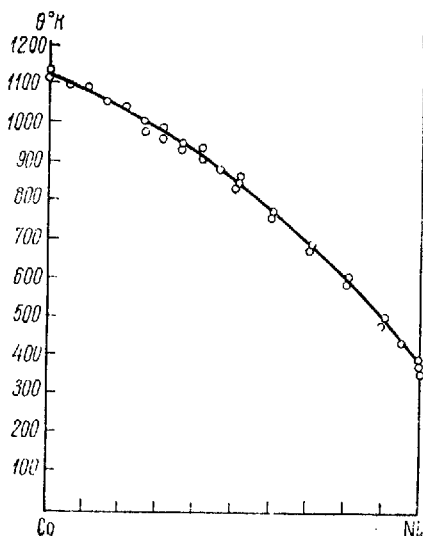


Рис. 164. Зависимость температуры Кюри Θ от относительного содержания компонентов в системе Co—Ni.

растворов стехиометрического состава AB и AB_3 в упорядоченном и неупорядоченном состояниях оказываются, согласно теории, равными:

Состав AB

$$\Theta_{\text{упор}} = \frac{z}{2k} \frac{1}{6} [A_1 + A_2 + 4A_{12}]$$

Состав AB_3

$$\Theta_{\text{упор}} = \frac{z}{2k} \frac{1}{2} [A_2 + A_{12}]$$

$$\Theta_{\text{неупор}} = \frac{z}{2k} \frac{1}{4} [A_1 + A_2 + 2A_{12}]$$

$$\Theta_{\text{неупор}} = \frac{z}{2k} \frac{1}{16} [A_1 + 9A_2 + 6A_{12}].$$

Для проверки этой теории А. П. Комаром были взяты сплавы Ni—Mn, Ni—Pt, Fe—Pd. Приводим подробности расчета для

сплава Ni—Mn:

$$A_1 = A_{\text{Ni Ni}} = \frac{2k\theta_{\text{Ni}}}{z} = \frac{1262k}{z}.$$

$A_2 = A_{\text{Mn Mn}}$ вычисляется из неупорядоченного сплава Ni—Mn, содержащего 10,6 ат. % Mn по вышеприведенной формуле при $\theta = 534^\circ\text{K}$. Итак:

$$A_2 = -\frac{24\,000k}{z} = A_{\text{Ni Mn}}.$$

A_{12} взято из опытного значения θ для Ni_3Mn . У этого сплава $\theta = 768^\circ\text{K}$, откуда $A_{12} = A_{\text{Ni Mn}} = \frac{1812k}{z}$.

Полученные таким образом значения A_1 , A_2 и A_{12} были подставлены в формулы для $\theta_{\text{упор}}$ и $\theta_{\text{неупор}}$. На рис. 165 сопоставлены экспериментальные и теоретические кривые зависимости температуры

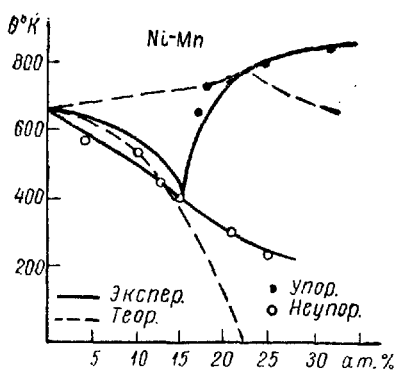


Рис. 165. Зависимость температуры Кюри θ от относительного содержания компонентов в системе Ni—Mn.

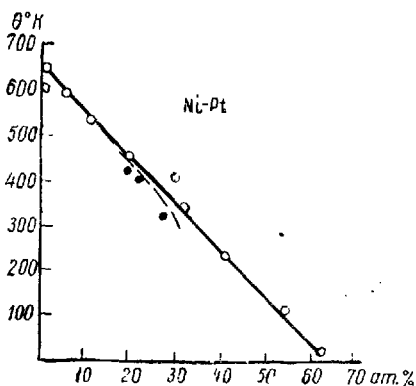


Рис. 166. Зависимость температуры Кюри θ от относительного содержания компонентов в системе Ni—Pt.

Кюри от содержания компонентов. Расхождения между теорией и опытом при содержании Mn свыше 15% объясняется, повидимому, частичным упорядочением [9].

Весьма удовлетворительное согласие получается для сплавов Ni—Pt, причем $A_{\text{Ni Pt}} = \frac{273k}{z}$, а $A_{\text{Pt Pt}} = \frac{753}{z}$ (рис. 166).

Таким образом, теория в общих чертах справедливо отражает факты. Отдельные расхождения могут быть объяснены здесь зависимостью обменных интегралов от степени порядка [9].

2) Растворы немагнитных элементов в ферромагнетиках. Исследование растворов немагнитных элементов Cu, Zn, Al, Au, Si, Sn и др. в ферромагнитных металлах Fe, Co и Ni показало, что эти примеси снижают точку Кюри [365]. Относительно твердых растворов упомянутых немагнитных элементов в Ni и отчасти

в Co установлено, что при небольших содержаниях примеси снижение точки Кюри происходит линейно с концентрацией примеси. При этом оказывается, что снижение точки Кюри в этих сплавах подчиняется закону, аналогичному закону Садрона при снижении момента абсолютного насыщения (см. § 5), а именно

$\Theta_{\text{спл}} = \Theta - \nu \Delta' \Theta$, (IV.41)

где ν — ат. % примеси, ν — валентность атома примеси, $\Delta' \Theta$ — снижение точки Кюри, вызванное 1 ат. % одновалентного элемента. Для сплавов никеля $\Delta' \Theta = 10-11^\circ$ (рис. 167). Для ряда сплавов кобальта $\Delta' \Theta = 50^\circ$, таким образом, оказывается, что точки Кюри

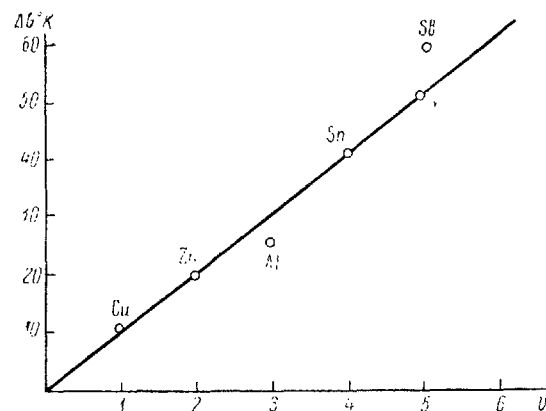


Рис. 167. Снижение точки Кюри Θ в твердых растворах (растворитель Ni).

всех этих сплавов пропорциональны моментам насыщения, т. е. $\Theta_{\text{спл}} \sim \bar{p}_{\text{спл}}$.

Теоретическая зависимость (IV.40)

$$\Theta = \frac{z}{k} [A_1 - 2N_2(A_1 - A_{12}) + N_2^2(A_1 + A_2 - 2A_{12})]$$

(если положить, что A_1 , A_2 и A_{12} не зависят от N_2) приводит к

$$\frac{d\Theta}{dN_2} = \frac{z}{k} [-2(A_1 - A_{12}) + 2N_2(A_1 + A_2 - 2A_{12})],$$

при $N_2 \rightarrow 0$, т. е. при очень малых содержаниях примеси, наклон касательной согласно теории должен быть

$$\frac{d\Theta}{dN_2} = -\frac{2z}{k} (A_1 - A_{12}), \quad (\text{IV.42})$$

между тем опыт дает

$$\frac{d\Theta}{dN_2} = -\nu \Delta \Theta. \quad (\text{IV.43})$$

Поскольку $A_1 = A_{\text{Ni Ni}}$ от числа валентных электронов атомов примеси не зависит, то никакого соответствия между теоретической формулой (IV.42) и эмпирической (IV.43) в этих случаях не существует. Однако нельзя забывать, что выражение для Θ выведено без учета $s-d$ -взаимодействия. Несоответствие между этим выражением и опытными фактами в данном случае особенно интересно, так как нормальные атомы примеси (Cu, Zn, Al и т. д.) снижают точку Кюри

пропорционально числу имеющих у них внешних s - и p -электронов. Иными словами, именно здесь s, p — d -взаимодействие играет, повидимому, первостепенную роль.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что некоторые примеси, как например Au и Sn, растворяясь в железе, нисколько не изменяют его точки Кюри (рис. 168 и 169). Существенным является

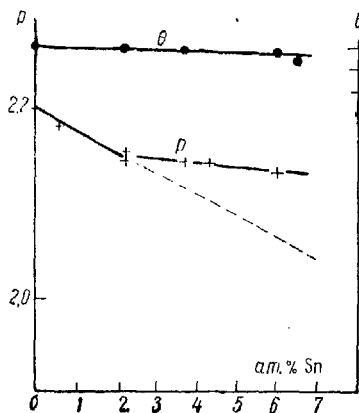


Рис. 168. Изменение температуры Кюри θ и среднего атомного момента насыщения в твердых растворах Au в Fe.

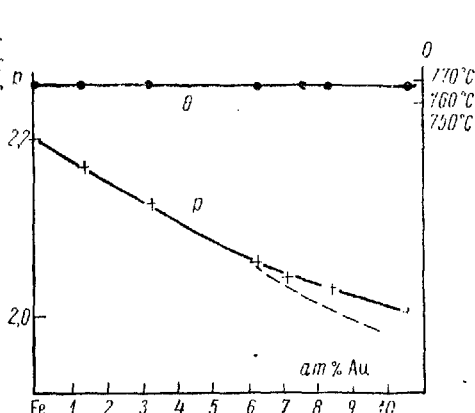


Рис. 169. Изменение температуры Кюри θ и среднего атомного момента насыщения в твердых растворах Sn в Fe.

то обстоятельство, что именно эти примеси снижают момент насыщения примерно пропорционально соответственному уменьшению числа атомов железа, т. е. каждая замена атома Fe атомом Sn или Au изменяет абсолютное насыщение на $2,25 M_B$.

Итак, если применить к этому случаю формулу (IV.42), то оказывается, что в этих растворах при $N_2 \rightarrow 0$

$$\frac{d\theta}{dN_2} = -\frac{2z}{k} (A_1 - A_{12}) = 0,$$

т. е. $A_1 = A_{12}$.

Такое соотношение представляется неправдоподобным, поскольку $A_{Fe Fe} > 0$, а $A_{Fe Sn}$ (или $A_{Fe Au}$) вряд ли может быть существенно положительным. Повидимому, и здесь основная причина наблюдаемой особенности заключается в s, p — d -взаимодействии. В целом необходимо признать, что вопрос этот еще недостаточно изучен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

НЕКОТОРЫЕ ОБОБЩЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Изучение закономерностей, связывающих магнитные свойства вещества с его строением, представляет собою фундаментальную задачу, заслуживающую серьезного внимания и физиков и химиков. Мы рассмотрели состояние этой проблемы на объектах с постепенно возрастающей сложностью строения: от элементарных частиц до разнообразных соединений и сплавов.

И хотя наш обзор отнюдь не может претендовать на исчерпывающую полноту охвата материала, однако он позволяет все же сделать некоторые обобщения и выводы.

1. Фундаментальной особенностью магнитных свойств вещества является сосуществование и „борьба“ взаимно противоположных явлений: парамагнетизма и диамагнетизма, парамагнетизма и антиферромагнетизма, ферромагнетизма и антиферромагнетизма. Только тщательное изучение этой борьбы позволяет вскрыть связь между магнитными свойствами и особенностями строения.

2. Многочисленные опытные факты показывают, что наиболее устойчивые атомные ядра и электронные оболочки атомов и молекул лишены магнитного момента; таким образом, процессы перестройки вещества, сопровождающиеся увеличением устойчивости и понижением реакционной способности, обычно связаны с уменьшением магнитного момента.

3. Наиболее строго установлены в настоящее время закономерности, связывающие магнитные свойства электронных оболочек атомов с их строением. В области магнитных свойств атомных ядер важнейшей проблемой остается вопрос о роли связи нуклонов с ядром в формировании момента. Крайне недостаточны еще сведения о магнитных свойствах метастабильных и возбужденных ядер.

4. Магнитные свойства слабомагнитных веществ как с ионной, так и с неполярной связью, не содержащих атомов переходных элементов, обнаруживают, что существенную роль в этих веществах играет поляризационный парамагнетизм, методика экспериментального изучения и теория которого еще недостаточно разработаны. Недочет поляризационного парамагнетизма вносит серьезные погрешности во все попытки построения магнетохимических схем.

5. Магнитные свойства слабомагнитных веществ, содержащих атомы переходных элементов, показывают, что переход от ионной связи

к неполярной приводит к возникновению антиферромагнитного взаимодействия (скомпенсированный антиферромагнетизм). Исследование антиферромагнетизма слабомагнитных веществ открывает поэтому новые перспективы изучения межатомных связей в твердом теле. Вопрос этот еще недостаточно изучен как теоретически, так и экспериментально.

6. Магнитные свойства слабомагнитных жидких растворов, содержащих атомы переходных элементов, обнаруживают ряд весьма своеобразных закономерностей, изучение которых может, повидимому, пролить свет на природу растворов, на механизм комплексобразования, гидратации и т. д.

7. Рассмотрение магнитных свойств слабомагнитных металлов показывает, что ставшее ныне возможным прямое изучение магнетизма электронов проводимости представляет, повидимому, большой интерес для выяснения особенностей металлической связи.

8. Магнитные свойства слабомагнитных полупроводников до сих пор почти не изучались. Имеющиеся немногочисленные данные показывают, однако, что систематическое исследование магнетизма этих веществ может дать новые и ценные сведения о межатомной связи и об электронах и дырках в полупроводниках.

9. Исследование сильномагнитных веществ показывает, что существуют два класса таких веществ: сильномагнитные вещества с преимущественно ферромагнитным взаимодействием и сильномагнитные вещества с преимущественно антиферромагнитным взаимодействием (нескомпенсированный антиферромагнетизм). В настоящее время достигнуты некоторые, но еще далеко не достаточные, успехи теории и эксперимента в отношении первого класса веществ. В области теории и эксперимента, относящихся ко второму классу веществ, имеются лишь по сути дела первые шаги. Поскольку в обоих классах этих тел мы имеем сильное межатомное взаимодействие, успех может принести дальнейшая разработка многоэлектронной квантово-механической теории. Существенно необходимым для этого является развитие экспериментальных исследований как простых, так и наиболее сложных веществ в широком диапазоне температур, концентраций и магнитных полей и установление при этом эмпирических закономерностей.

10. Многообещающим новым методом изучения магнитных свойств вещества в их связи с химическими, структурными и многими другими свойствами является применение различных видов магнитного резонанса (ядерного, парамагнитного, диамагнитного, ферро- и антиферромагнитного) и планомерное сочетание резонансных магнитных исследований с магнетостатическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van-Vleck J. H. The theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford (1932).
2. Kirkwood I. G. Phys. Zs. **33**, 57 (1932).
3. Гортер К. Парамагнитная релаксация. И. Л. (1949), стр. 32.
4. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. Гостехиздат (1953).
5. Вонсовский С. В. Современное учение о магнетизме. Гостехиздат (1952).
6. Френкель Я. И. ЖЭТФ **15**, 409 (1945).
7. Шапошников И. Г. ЖЭТФ **17**, 824 (1947).
8. Möller. Zs. f. Phys. **82**, 559 (1933).
9. Вонсовский С. В. и Шур Я. С. Ферромагнетизм. Гостехиздат (1948).
10. Акулов Н. С. Ферромагнетизм. ОНТИ (1939).
11. Van-Vleck J. H. Journ. Chem. Phys. **9**, 85 (1941).
12. Kramers H. A. Physica, **1**, 182 (1934).
13. Anderson. Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
14. Van-Vleck J. H. Journ. de Physique **12**, 263 (1951).
15. Френкель Я. Н., Дорфман Я. Г. Nature **126**, 174 (1930).
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Sow. Phys. **8**, 153 (1935).
17. Kittel C. Phys. Rev. **70**, 965, (1946).
18. Néel L. Comptes Rendie **224**, 1488 (1947).
19. Вонсовский С. В. УФН XXVI, 72 (2944).
20. Кондорский Е. И. ДАН СССР **70**, 215; **74**, 213 (1950).
21. Лифшиц Е. М. ЖЭТФ **15**, 57 (1945).
22. Bloch F. Siebert. Phys., Rev. **57**, 522 (1940).
23. Kittel C. Phys. Rev. **76**, 743 (1949). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 9 И.Л. (1952).
24. Kittel C. Journ. de Phys. et Rad. **12**, 291 (1951). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 1 И.Л. (1952).
25. Tsuya N. Progr. theoret. Phys. **7**, 263 (1952).
26. Wangness R. K. Phys. Rev. **91**, 1085 (1953).
27. Дорфман Я. Г. Zs. f. Phys. **17**, 98 (1923).
28. Kittel C. Phys. Rev. **71**, 170 (1947). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 3 И.Л. (1952).
29. Bickford L. R. Phys. Rev. **78**, 449 (1950). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 24 И.Л. (1952).
30. Дорфман Я. Г. Sow. Phys. **3**, 366 (1933).
31. Kaplan J., Kittel C. Journ. Chem. Phys. **21**, 760 (1953.)
32. Brown F., Park D. Phys. Rev. **93**, 381 (1954).
33. Соколов А., Иваненко Д. Квантовая теория поля. Гостехиздат (1952).
34. Фриш С. Э. Атомные спектры. Гостехиздат (1933).
35. Bloch F. Physica XIX, 821 (1953).
36. Дорфман Я. Г. Магнитные свойства атомного ядра. Гостехиздат (1948).
37. Hund F. Linienspektren u. periodisches System der Elemente. Berlin (1927).
38. Pauli W. Naturwissenschaften **12**, 741(1924)
39. Дорфман Я. Г. Zs. f. Phys. **62**, 90 (1930).
40. Davis L., Nagle D. E., Zacharias J. Phys. Rev. **76**, 1068 (1949).
41. Elsinger J. T., Beberson B., Feld B. T. Phys. Rev. **86**, 73 (1952).

12. Lew H. Phys. Rev. **91**, 619 (1953).
13. Wessel G., Lew H. Phys. Rev. **92**, 641 (1953).
44. Hardy, Silvey, Townes, Burke. Phys. Rev. **92**, 1532 (1953).
45. Байсман И. А. ДАН СССР XXXVIII, 2, 237 (1953).
46. Lew H. Phys. Rev. **76**, 1086 (1949).
47. Fairbank W., Ard W. R., Dehnelt H. G., Gordy W., Williams S. R. Phys. Rev. **92**, 208 (1953).
48. Soutif M. Thèse, Paris (1951).
49. Bloch F. Science **118**, 425 (1953).
50. Villars F. Phys. Rev. **72**, 256 (1947); Helv. Phys. Acta **20**, 476 (1947); **21**, 354 (1948).
51. Schmidt T. Zs. f. Phys. **106**, 358 (1937).
52. Margenau H., Wigner E. P. Phys. Rev. **58**, 103 (1939).
53. Way K. Phys. Rev. **55**, 963 (1939).
51. Feenberg E. Phys. Rev. **77**, 771 (1950).
55. Gordy W. Phys. Rev. **76**, 139 (1949).
56. Townes C. H., Foley H. M., Low W. Phys. Rev. **76**, 1415 (1949).
57. Rainwater J. Phys. Rev. **79**, 432 (1951).
58. Bloch F. Phys. Rev. **83**, 839 (1951).
59. Miyazawa H. Progr. theoret. phys. **6**, 263 (1951).
60. Фельд Б. Т. УФН **4**, 601 (1953).
61. Nordheim L. W. Rev. Mod. Phys. **23**, 322 (1951).
62. Arnold J., Dharmatti S., Packard M. Journ. Chem. Phys. **19**, 507 (1951).
63. Reif F., Purcell E. M. Phys. Rev. **91**, 631 (1953).
64. Proctor W. G., Yu F. C. Phys. Rev. **81**, 20 (1951).
65. Ramsey N. F., Purcell E. M. Phys. Rev. **85**, 143 (1951).
66. Ramsey N. F. Phys. Rev. **91**, 303 (1953).
67. Dickinson W. C. Phys. Rev. **77**, 737 (1950).
68. Gutowsky H. S., Kistiakowsky G. B., Pake G. E., Purcell E. M. Journ. Chem. Phys. **17**, 972 (1949).
69. Alpert N. L. Phys. Rev. **72**, 637 (1947).
70. Purcell E. M., Bloembergen N., Pound R. V. Phys. Rev. **70**, 998 (1947).
71. Chénèveau C. Phil. Mag. **20**, 357 (1910).
72. Foëx G. Annales de physique **16**, 174 (1921).
73. Дорфман Я. Г., Сидоров С. К. ЖЭТФ **9**, 25 (1933).
74. Дорфман Я. Г., Киконин И. К. Sow. Phys. **3**, 421 (1933).
75. Зилов П. А. ЖРФХО **9**, 308 (1877).
76. Капица П. Л., Webster W. L. Proc. Roy. Soc. (A) **132**, 442 (1932).
77. Rankine A. O. Proc. Phys. Soc. **46**, 391 (1934).
78. Iskenderian H. P. Phys. Rev. **51**, 1092 (1937).
79. Gouy L. G. Comptes Rendus, **109**, 935 (1889).
80. Sucksmith W. Phil. Mag. **8**, 158 (1929).
81. Капица П. Л. Proc. Roy. Soc. (A) **131**, 224 (1931).
82. Quincke G. Ann. der Physik. **24**, 347 (1885); **34**, 401 (1888).
83. Lehrer. Ann. der Physik **81**, 229 (1926).
84. Янус Р. И. Шур Я. С. ДАН СССР **II**, 465 (1934).
85. Ефимов А. И. К вопросу о магнетизме газов. Дисс. СПб. (1888).
86. Havens G. Phys. Rev. **41**, 337 (1932); **43**, 992 (1933).
87. Krishnan K. S., Guha B. C., Banerjee S. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **231**, 135 (1931).
88. Rabi I. Phys. Rev. **29**, 174 (1927).
89. Krishnan K. S., Chakravorty N. C., Banerjee S. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **232**, 99 (1933).
90. Lonsdale K. Science Progress **32**, 677 (1938).
91. Клемм В. Магнетохимия. Госхимиздат (1939).
92. Селвуд П. Магнетохимия. И. Л. (1949).
93. Myers W. R. Rev. Mod. Phys. **24**, 15 (1952).
94. Bhatnagar S. S., Капур Р. Л. Journ. Indian Chem. Soc. **9**, 347 (1932).
95. Naecken. Berl. Ber. **192** (1918).
96. Hocart R. Comptes Rendus **188**, 1151 (1929).

97. Brindley G. W., Hoare F. E. Proc. Roy Soc. Lond. (A) **152**, 312 (1935); Trans. Farad. Soc. **33**, 168 (1937).
98. Kido K. Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. (I) **21**, 149, 288 (1932).
99. Mann K. E. Zs. f. Phys. **98**, 518 (1936).
100. Gerlach W., Rott, cf. Селпуд. Магнетохимия ^[92], стр. 42.
101. Abonnenc L. Comptes Rendus. **208**, 986 (1936).
102. Krishnan K. S., Guha B. C., Banerjee S. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **231**, 235 (1933).
103. Harrick N. J., Ramsey N. F. Phys. Rev. **88**, 228 (1952).
104. Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат (1947).
105. Стюарт Г. Структура молекул. ГНТИ Украины (1937).
106. Pascal P. Ann. Chim. **19**, 5 (1910).
107. Broërma J. S. Thèse (1917).
108. Шур Я. С. УФН **20**, 410 (1938).
109. Шур Я. С. Sow. Phys. **11**, 194 (1937).
110. Schnurmann R. Zs. f. Phys. **85**, 212 (1933).
111. Aharoni J., Simon F. Zs. f. Phys. Chem. **4**, 175 (1929).
112. Juza R., Langheim R. Zs. f. Elektrochem. **45**, 689 (1939).
113. Juza R., Langheim R., Hahn H. Angew. Chem. **51**, 354 (1938).
114. Lainé P. Annales de physique **3**, 461 (1935).
115. Боровик-Романов А. С. ЖЭТФ **21**, 1303 (1951).
116. Lewis G. N. Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 2027 (1924).
117. Wulf O. R. Proc. Nat. Acad. Sc. **14**, 609 (1938).
118. Weiss P. Les recherches magnétiques au Lab. cryogène de Leyde. (1915).
119. Bhatnagar S. S., Mathur K. N. Physical principles and applications of magnetochemistry. London (1935).
120. Pascal P. Ann. de chimie et de physique **8**, XIX, 1 (1910); **8**, XXV, 289 (1912); **8**, XXIV, 218 (1913).
121. Brühl. Zs. f. phys. Chemie. **7**, 1 (1891); **16**, 193, 226, 497, 512 (1895).
122. Ishiwara Sc. Rep. Tohoku Univ. **3**, 303 (1914).
123. Bitter F. Phys. Rev. **35**, 1572 (1930); **36**, 1648 (1930).
124. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. Госиздат (1931), стр. 135.
125. Фаворский А. К. Курс органической химии. Химиздат (1938), стр. 422.
126. Gray F. W., Cruikshank J. H. Trans. Farad. Soc. XXXI, 1491 (1935).
127. Stoner E. Magnetism and Matter. London (1936).
128. Clow A. Trans. Farad. Soc. XXXIII, 381 (1937).
129. Pascal P., Pascault P., Hoarau J. Comptes Rendus **233**, 1078 (1951).
130. Sauret G., Lalande R. Comptes Rendus **136**, 2066 (1953).
131. Pascault A., Lumbroso N., Hoarau J. Cahiers physiques **43**, 54 (1953).
132. Cabrera B., Fahlenbrach H. Zs. f. Phys. **85**, 568 (1933); **89**, 682 (1934).
133. Cabrera B. Journ. de chim. phys. **37**, 86 (1940).
134. Trew V. C. G., Spencer J. F. Trans. Farad. Soc. **32**, 701 (1936).
135. Lonsdale K., Krishnan K. S. Proc. Roy Soc. London (A), **156**, 597 (1936).
136. Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. Гостехиздат (1951).
137. Pauling L. Journ. Chem. Phys. **4**, 673 (1936).
138. London F. Journ. Chem. Phys. **8**, 939 (1940); **9**, 463 (1941).
139. Brooks. Journ. Chem. Phys. **8**, 939 (1940); **9**, 463 (1941).
140. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат (1946).
141. Козырев Б. М., Салихов С. Г. ДАН СССР VIII, **6**, 1023 (1947).
142. Holden A. N., Kittel C., Merritt F. R., W. A. Yager. Phys. Rev. **77**, 147 (1949).
143. Hückel E. Trans. Faraday Soc. **30**, 16 (1934).
144. Müller E., Teschner F. Ann. der Chemie **525**, 1 (1936).

145. Müller E., Wiesemann W. *Ann. der Chemie* **532**, 116 (1938); **537**, 86 (1939).
146. Müller E., Janke W. *Zs. f. Elektrochemie* **45**, 380 (1939).
147. Kuhn R., Katz H., Franke W. *Naturwissensch.* **22**, 808 (1934).
148. Müller E., Müller-Rodloff. *Ann. der Chemie* **521**, 81 (1935).
149. Schwab G. M., Agliardi N. *Berichte Chem.* **73**, 95 (1940).
150. Van-Vleck J. H., Frank. *Phys. Rev.* **34**, 1494, 1625 (1929).
151. B. Cabrera. *Le Magnétisme t. III*, 153 (Réunion à Strasbourg 1939) (1940).
152. Henry Warren E. *Phys. Rev.* **88**, 559 (1952).
153. Cabrera B., Dupérier A. *Proc. Phys. Soc. London* **51**, 845 (1939).
154. Sucksmith W. *Proc. Roy. Soc. (A)* **128**, 276 (1931); **133**, 179 (1931); **135**, 276 (1932).
155. Козырев Б. М. ДАН СССР **X**, 567 (1948); Изв. АН СССР (физ.) **XVI**, 533 (1952).
156. Bloch F. *Phys. Rev.* **50**, 259 (1936); **51**, 994 (1937).
157. Schwinger J. S. *Phys. Rev.* **51**, 544 (1937).
158. Halpern O., Johnson M. H. *Phys. Rev.* **59**, 898 (1939).
159. Trammel G. T. *Phys. Rev.* **90**, 255 (1953); **92**, 1387 (1953).
160. Kochler W. C., Woilan E. O. *Phys. Rev.* **92**, 1380 (1953).
161. Fereday, Wiersma E. C. *Physica* **2**, 575 (1935).
162. Van-Vleck J. H. *Le Magnétisme, t. III*, 129 (1940).
163. Kramers H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **33**, 959 (1930).
164. Gorter C. de-Haas W. I. *Leiden Comm.* № 218-b.
165. Penney W. G., Schlapp R. *Phys. Rev.* **41**, 194 (1932), **42**, 666 (1932).
166. Decker H. *Ann. d. Physik* **79**, 324 (1926).
167. Cabrera B. VI Conseil de Physique Inst. Intern. Phys. Solvay, *Le Magnétisme* **81** (1932).
168. Howland J., Calvin M. *Journ. Chem. Phys.* **18**, 239 (1950).
169. Russel, Cooper, Vosburgh. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 130 (1943).
170. Козырев Б. М., Салихов С. Г., Шамонин Ю. Я. *ЖЭТФ* **22**, 56 (1952).
171. Ingram D. J. E. *Phys. Rev.* **90**, 711 (1953).
172. Elliott N. *Journ. Chem. Phys.* **21**, 890 (1953).
173. Krishnan K. S., Mookherji A., Bose A., *Phil. Trans. Roy. Soc. London (A)* **238**, 125 (1939).
174. Seaborg G. *Transurium Elements*, 1492 (1949).
175. Bartlett B. W. *Phys. Rev.* **41**, 818 (1932); **44**, 687 (1933).
176. Siegfert A. *Physica* **4**, 138 (1937).
177. Van-den-Handel, Siegfert A. *Physica* **4**, 871 (1937).
178. Jahn H. A., Teller E. *Proc. Roy. Soc. (A)* **161**, 220 (1937).
179. Jahn H. A. *Proc. Roy. Soc. (A)* **164**, 117 (1937).
180. Cotton-Feytis E. *Ann. Chim.* **4**, 9 (1925).
181. Krishnan K. S., Mookherji A. *Phys. Rev.* **48**, 78 (1935).
182. Jordahl O. *Phys. Rev.* **45**, 87 (1934); **46**, 79 (1934).
183. Cabrera B. *Atti de Congresso (Como) Intern. dei Fisici*, 95 (1927).
184. Bose D. M. *Zs. f. Phys.* **48**, 716 (1928).
185. Guthrie A. N., Bourland L. T. *Phys. Rev.* **37**, 303 (1931).
186. Foëx G. *Le Magnétisme, t. III*, 187 (1940).
187. Ramaseshan S., Suryan G. *Phys. Rev.* **84**, 593 (1951).
188. Bizette H. *Journ. de Physique* **12** (1951).
189. Bizette H., Tsai B. *Comptes Rendus* **209**, 205 (1939); **202**, 119 (1941).
190. Bizette H. *Ann. de physique* (12) **1**, 87 (1946).
191. de-Haas, Schultz, Koolhaas. *Physica* **7**, 57 (1940).
192. Stout J. W., Adams H. E. *Journ. Am. Chem. Soc.* **64**, 1535 (1942).
193. Stout J. W., Matarrese L. M. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 338 (1953).
194. Erickson R. A., Shull C. G. *Phys. Rev.* **83**, 208 (1951).
195. Van-Vleck J. H. *Journ. de Phys.* **12** (1951).
196. Foëx G. *Journ. de Phys.* **12**, 159 (1951).

197. Милютин Г. А., Шалыт С. С. ДАН **24**, 679 (1939).
198. Lallemand A. Ann. de Physique **3**, 97 (1935).
199. Cabrera B. Annales de l'Institut H. Poincaré, **93** (1931).
200. Фоëх G., Tsai, Wucher Compt. Rendus **233**, 1432 (1951).
201. Yvon J., Horowitz J., Abraham A. Rev. Mod. Phys. **25**, 165 (1953).
202. Seitz F. Modern theory of solids. New-York (1940), p. 652—53.
203. Дорфман Я. Г. ДАН СССР, **56**, 769 (1947).
204. Альтшулер С. А. ЖЭТФ **20**, 1047 (1950).
205. Smoluchowski R. Rev. Mod. Physics **25**, 178 (1953).
206. Jones H. Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 225 (1934); **147**, 396 (1934).
207. de-Haas W. J., Van-Alphen P. M. Leiden, Comm. № 212-a (1930).
208. Лазарев Б. Г., Нахимович Н. М., Парфенова Е. А. ЖЭТФ **9**, 1169, 1182 (1939).
209. Нахимович Н. М. ЖЭТФ **12**, 539 (1942).
210. Marcus J. A. Phys. Rev. **71**, 559 (1947).
211. Sydorjak S. G., Robinson J. E. Phys. Rev. **75**, 118 (1949).
212. Веркин Б. И., Лазарев Б. Г., Руденко Н. С. ЖЭТФ **20**, 995 (1950).
213. Schoenberg D. The Nature **164**, 225 (1949).
214. Румер Ю. Б. ЖЭТФ **18**, 1081 (1948); **20**, 573 (1950).
215. Зильберман Г. Е. ЖЭТФ **21**, 1209 (1951).
216. Hume-Rothery. Journ. Inst. of metals **35**, 295 (1926).
217. Kevane C. J., Legvold S., Spedding F. H. Phys. Rev. **91**, 1372 (1953).
218. Collet P., Фоëх G. Journ. de physique, VII, 290 (1931).
219. Kriessmann C. J. Rev. Mod. Phys. **25**, 122 (1953).
220. Mc Guire T. R., Kriessmann C. J. Phys. Rev. **85**, 452 (1952).
221. Isobe M. Sc. Rep. Tohoku Univ. (A) **3**, 78 (1951).
222. Shull C. G. Phys. Rev. **86**, 599 (1952).
223. Zener C. Phys. Rev. **85**, 324 (1952).
224. Squire C. F. J. Chem. Phys. **9**, 673 (1941).
225. Kriessmann C. J., Mc Guire T. R. Phys. Rev. **85**, 71 (1952).
226. Owen M. Ann. der Physik **37**, 657 (1912).
227. Kriessmann C. J., Mc Guire T. R. Phys. Rev. **90**, 374 (1953).
228. Svensson B. Ann. der Physik **18**, 299 (1933).
229. Жуков И. И. Изв. Института физ.-хим. анализа (1929).
230. Vogt E., Krüger H. Ann. der Physik **18**, 755 (1933).
231. Foëх G. Journ. de Phys. IX, 37 (1938).
232. Dehlinger. Gitteraufbau met. Elemente. Handbuch des Metallphysik **1** (1), 99, Leipzig (1935).
233. Eckmann. Zs. f. Phys. Chem. (B) **12**, 57 (1931).
234. Tamari, Osawa. Scient. Rep. Tohoku Univ. **23**, 794 (1935).
235. Lane. Journ. Appl. Physics **8**, 693 (1937).
236. Néel L. Journ. de Physique **111**, 160 (1932).
237. Vogt E. Zs. f. Angewandte Chemie **48**, 734 (1935).
238. Weiss P., Forrer R. Ann. de Physique **12**, 279 (1929).
239. Fallot. Journ. de Physique Rad. **5**, 153 (1944).
240. Кондорский Е. И., Федотов Л. Н. Изв. АН СССР (физ.) XVI, 432 (1952).
241. Sucksmith W., Clark C. A., Oliver D. J., Thompson J. E. Rev. Mod. Phys. **25**, 34 (1953).
242. Fallot M. Thèse. Strasbourg (1935).
243. Peschard M., Thèse. Strasbourg (1925).
244. Barnett S. J. Rev. Mod. Phys. **7**, 129 (1937); УФН XVIII, 392 (1937).
245. Barnett S. J., Kenny A. S. Phys. Rev. **87**, 723 (1952).
246. Coeterier F., Scherrer P. Helv. Phys. Acta **5**, 217 (1932).
247. Coeterier F. Helv. Phys. Acta **8**, 522 (1935).

248. Кикони И. К., Губарь С. В. ДАН СССР **19**, 248 (1938); Journ. of Phys. URSS, **3**, 333 (1940).
249. Scott G. G. Phys. Rev. **82**, 542 (1951); Phys. Rev. **87**, 697 (1952).
250. Ray-Chaudhuri D. C. Ind. Journ. Sc. **9**, 383 (1935).
251. Sucksmith W. Proc. Roy. Soc. A. **108**, 638 (1925).
252. Meyer A. J. P. Ann. de physique **6**, 171 (1951).
253. Гальперин Ф. М., Перекалина Т. М. Изв. АН СССР (физ.) **XVI**, 724 (1952).
254. Barnett S. J., Phys. Rev. **90**, 315 (1953).
255. Barnett S. J., Phys. Rev. **87**, 723 (1952).
256. Barnett S. J., Giamboni L. A. Phys. Rev. **88**, 28 (1952).
257. Kip A. F., Arnold R. D. Phys. Rev. **75**, 1556 (1949). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 21 И. Л. (1952).
258. Itoh J., Akioka T. Phys. Rev. **77**, 293 (1950). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 22 И. Л. (1952).
259. Yager W. A. Phys. Rev. **75**, 316 (1949). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 18 И. Л. (1952).
260. Yager W. A., Merritt F. R. Phys. Rev. **75**, 318 (1949). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 19 И. Л. (1952).
261. Bickford L. R. Phys. Rev. **78**, 449 (1950). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 24 И. Л. (1952).
262. Bloembergen N. Phys. Rev. **78**, 572 (1950). Сб. „Ферромагнитный резонанс“, статья 25 И. Л. (1952).
263. Hewitt W. H. j. Phys. Rev. **73**, 1118 (1948). Сб. „Ферромагн. резонанс“, статья 16 И. Л. (1952).
264. Guillaud C., Yager W. A., Merritt F. R. Kittel C. Phys. Rev. **79**, 181 (1950).
265. Yager W. A., Galt J. R., Merritt F. R., Wood E. A., Phys. Rev. **80**, 744 (1950).
266. Yager W. A., Merritt F. R., Guillaud C. Phys. Rev. **81**, 477 (1951).
267. Kip A. F. Rev. Mod. Physics **25**, 299 (1953).
268. Kip A. F., Kittel C., Portis A. M., Barton R., Spedding E. H. Phys. Rev. **89**, 518 (1953).
269. Healy D. W. Phys. Rev. **86**, 100 (1952).
270. Mc. Guire T. R. Phys. Rev. **91**, 206 (1953).
271. Van-Wieringen J. S. Phys. Rev. **90**, 488 (1953).
272. Beljers H. G., Polder D. Nature **165**, 800, 809 (1950).
273. Maxwell L. R., Pickart S. J., Hall R. W. Phys. Rev. **91**, 206 (1953).
274. Weiss P. Archives des Sc. phys. et nat. XXXVII, **105**, 201 (1914).
275. Honda K., Okubo J. Sc. Rep. Tohoku Univ. **5**, 153, 325 (1916); Magnetic Properties of Matter (1928).
276. Дорфман Я. Г. Nature **119**, 353 (1927).
277. Rossi S. Atti Acad. Lincei **11**, 478 (1930); The Natur **128**, 300 (1931).
278. Mott-Smith L. M. Phys. Rev. **39**, 403 (1932).
279. Swann W. F. G. Phys. Rev. **49**, 574 (1936).
280. Wannier G. H. Phys. Rev. **72**, 304 (1947).
281. Berko S. Phys. Rev. **86**, 598 (1952).
282. Berko S., Hereford F. L. Phys. Rev. **91**, 1127 (1953).
283. Weiss P., Forrer R. Ann. de Physique **5**, 123 (1926).
284. Potter H. Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 362 (1934).
285. Bloch O. Zs. f. Physik **64**, 817 (1930); **81**, 790 (1933).
286. Sucksmith. Journ. de Physique **12**, 430 (1951); Сб. Проблемы совр. физики VI, 62. И. Л. (1952).
287. Fallot M. Ann. de Phys. **6**, 305 (1936).
288. Kittel C. Rev. Mod. Phys. **21**, 541 (1949); Сб. „Физика ферромагн. областей“ статья 1 И. Л. (1951).
289. Вонсовский С. В., Власов К. Б. ЖЭТФ **25**, 3 (9), 327 (1953).
290. Рожанский Д. А. ЖРФ-ХО **725** (1926).
291. Becker K., Döhring, Ferromagnetismus (1939).
292. Guillaud C. Journal de Physique **12**, 75 (1951).
293. Went J. J. Physica **17**, 596 (1951).

294. Вонсовский С. В. ДАН СССР **26**, 564 (1940); ЖТФ **18**, 131 (1948).
295. Дорфман Я. Г., Кикоин И. К. ЖР Ф-ХО (1928); Zs. f. Physik **54**, 289 (1929).
296. Stoner E. Proc. Leeds Phil. Soc. **2**, 391 (1933).
297. Myers H. P., Sucksmith W. Proc. Roy. Soc. Lond (A) **207**, 427 (1951).
298. Weiss P. Extr. Actes VII Congr. Int. Froid **1**, 508 (1937).
299. Wolf. Zs. f. Phys. **70**, 519 (1931).
300. Stoner E. Phil. Mag. **10**, 27 (1930).
301. Дорфман Я. Г. Nature **130**, 506 (1932); Sow. Phys. **3**, 399 (1933).
302. Вонсовский С. В. ЖЭТФ **16**, 981 (1946).
303. Potter H. Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **49**, 671 (1937).
304. Дорфман Я. Г., Янус Р. И., Zs. f. Phys. **54**, 277 (1928); ЖР Ф-ХО **60**, 519 (1928).
305. Zener C. Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
306. Stoner E. Journ. de Physique **12**, 372 (1951).
307. Wohlfarth E. P. Phil. Mag. (7) **40**, 703 (1949).
308. Zener C. Phys. Rev. **83**, 299 (1951).
309. Zener C. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
310. Резанов А. И. ДАН СССР **82**, 885 (1952).
311. Вонсовский С. В., Соколов А. В. ДАН СССР **76**, 197 (1951).
312. Дорфман Я. Г. VI Conseil de Physique, Inst. Intern. Phys. Solvay, Le Magnétisme. 266 (1932).
313. Sadron C. Ann. de physique (11) **17**, 371 (1932).
314. Meyer A. J. P., Taglang P. Comptes Rendus **231**, 956 (1950).
315. Marian V. Ann. de physique (11) **7**, 459 (1937).
316. Дорфман Я. Г. ЖЭТФ **16**, 349 (1946).
317. Дорфман Я. Г. ЖЭТФ **3**, 293 (1933).
318. Néel L. Le Magnétisme. Réunion à Strasbourg, 1939 (1940).
319. Grabbe Phys. Rev. **57**, 728 (1940).
320. Kaya S., Kussmann A. Zs. f. Phys. **72**, 293 (1931).
321. Kussmann A., Nitka. Phys. Zs. **39**, 373 (1938).
322. Graf L., Kussmann A. Phys. Zs. **36**, 544 (1935).
323. Friederick E., Kussmann A. Phys. Zs. **36**, 185 (1935).
324. Guillaud C., Crèveaux H. Comptes Rendus **222**, 1170 (1946).
325. Guillaud C. Thèse Strasbourg (1943).
326. Barth T. F. W., Posniak E. Journ. Wash. Acad. Sc. **21**, 255 (1931).
327. Shull, Wollan, Kochber. Phys. Rev. **84**, 912 (1953).
328. Hastings J. M., Corliss L. M. Rev. Mod. Phys. **25**, 114 (1953).
329. Néel L. Ann. de Physique **10**, 3, 137 (1948).
330. Gorter E. W., Guillaud C., Roux M. Comptes Rendus **229**, 1133 (1949).
331. Néel L. Comptes Rendus **190** (1950).
332. Pauthenet R., Bochirol L. Journ. de Physique **12**, 101 (1951).
333. Guillaud C. Journal de Physique **12**, 31 (1951).
334. Gorter E. W. Comptes Rendus **230**, 192 (1950).
335. Хвольсон О. Д. Курс физики, т. IV, ч. 2, статья Д. С. Рождественского, стр. 610 (1915).
336. Corliss L. M., Hastings J. M. Phys. Rev. **90**, 1013 (1953).
337. Смоленский Г. А. Изв. АН СССР (физ.) XVI, 728 (1952).
338. Сноек Я. Исследования в области ферромагнитных материалов. И. Л. (1949).
339. Gorter E. W., Schulkes J. A. Phys. Rev. **90**, 487 (1953).
340. Snoëk J. Journ. de Physique **12**, 80 (1951).
341. Rathenau G. W. Rev. Mod. Phys. **25**, 297 (1953).
342. Van-Santen J. H., Jonker G. H. Journ. de Physique **12**, 54 (1951).
343. Potter H. H. Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 362 (1934).
344. Sucksmith W., Pearce R. R. Proc. Roy. Soc. London (A) **167**, 189 (1938).
345. Trombe F. Journ. de Physique **12**, 74 (1951).
346. Gans R., Mrowka B. Schriften der Königsberger Gelehrten. Ges. Naturw. Klasse, **12**, 1 (1935/36)

347. Klemm W., Böhm. Zs. f. anorg. allg. Chem. **243**, 69 (1939).
348. Néel L. Ann. de Physique **17**, 5 (1932).
349. Renker H. Dissertation, Zürich (1913).
350. Bloch O. Dissertation, Zürich (1912).
351. Néel L. Ann. de Physique **5**, 232 (1936).
352. Manders C. Ann. de Physique **5**, 167 (1936).
353. Fallot M. Bull. Soc. Franc. Phys. N **429**, 40 (1939).
354. Serres A. Ann. de Phys. **17**, 53 (1932).
355. Fallot M., Maroni P. Journ. de Physique **12**, 108 (1951).
356. Корр. Thèse, Zürich (1919).
357. Foëx G., Serres A. Comptes Rendus **230**, 729 (1950).
358. Néel L. Comptes Rendus **206**, 49 (1938).
359. Legvold S., Spedding F. H., Varson F., Elliott J. F. Rev. Mod. Phys. **25**, 129 (1953).
360. Patrick L. Phys. Rev. **93**, 384 (1954).
361. Белов К. П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. 144. Гостехиздат (1951).
362. Вонсовский С. В. ДАН СССР **26**, 564 (2940); ЖТФ **18**, 131 (1948).
363. Комар А. П. Изв. АН СССР (физ.) **II**, 497 (1947); Труды Ин-та физики металлов **12**, 50 (1949).
364. Trombe F. Comptes Rendus **219**, 182 (1944).
365. Marian V. Thèse Strasbourg (1936).
366. Lidiard A. B. Reports on progr. in physics, Vol. XVII, 201, (1954).
367. R. A. Ferrell. Phys. Rev. **84**, 858 (1951).
368. Mack J. E. Rev. Mod. Phys. **22**, 64 (1950).
369. Brun E., Oeser J., Staub H., Telschow C. G. Phys. Rev. **93**, 172 (1953).
370. Б. С. Джененов, Зырянов Л. С. УФН XVIII, 4, 465 (1952).
371. Кравцов В. А. УФН XVII, 3, 341 (1952).
372. Кравцов В. А. УФН LIV, 1, 3 (1954).
373. Loeliger H. R., Sarles L. R. Phys. Rev. **95**, 291 (1954).
374. King J. G., Jaccarino V. Phys. Rev. **94**, 1610 (1954).
375. Purcell E. M. Science **118**, 431 (1953).
376. Hardy W., Silvey G., Towns C. H., Buskeb etc. Phys. Rev. **92**, 1952 (1953).
377. Вайсман Н. А. ЖЭТФ **27**, 386 (1954).
378. Hahn E. L. Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
379. Carr H. Y., Purcell E. M. Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
380. Альтшуллер С. А., Завойский Е. К., Козырев Б. М. ЖЭТФ **17**, 1122 (1947).
381. Шубин С. П., Вонсовский С. В. Sow. Phys. **7**, 292 (1935); **10**, 348 (1936).
382. Вонсовский С. В. Изв. АН СССР (сер. физ.), XVIII, 312 (1954).
383. Вонсовский С. В., Сеидов Ю. М. Изв. АН СССР (сер. физ.), XVIII, 319 (1954).
384. Власов К. Б. Изв. АН СССР, XVIII, 339 (1954).
385. Вонсовский С. В., Торов Е. А. ЖЭТФ **24**, 419 (1953).
386. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В. ЖЭТФ, **19**, 251 (1949).
387. Keffer F., Kaplan H., Yafet. Amer. Journal Phys. **21**, 250 (1953).
388. Wills A. P., Hector L. G. Phys. Rev. **23**, 209 (1924).
389. Лазарев Б. Г. и Шубников Л. В. Sow. Phys. **11**, 445 (1937).
390. Френкель Я. И. Изв. АН СССР (сер. физ.) **11**, 593 (1947).
391. Gans R., Mrowka B. Schriften d. Königsberger Gel. Ges. Naturw. Kl. **12**, J. 1, (1953/54).
392. Pasault A., Lemañeau B., Jousset-Dubien J. Comptes rendus Acad. Sci. **237**, 1156 (1953).
393. Pyggleston B. C., Evans D. F., Richards R. E. J. Chem. Soc. March 941 (1954).
394. Stout J. W., Catalano E. Phys. Rev. **92**, 1575 (1953).
395. Schumacher R. T., Carver T. R., Slichter C. P. Phys. Rev. **95**, 1089 (1954).
396. Rao S. R., Sriraman S. Proc. Ind. Acad. Sci. SA., **343** (1937).
397. Starr C., Kaufmann A. R. Phys. Rev. **59**, 476 (1941).

398. Stevens D. K., Crawford J. H. Jr. *Phys. Rev.* **92**, 1065 (1953); **94**, 1415 (1954) 1 (A).
399. Дорфман Я. Г. *ДАН СССР* **81**, 765 (1951).
400. Dingle R. B. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 212**, 38 (1952).
401. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C. *Phys. Rev.* **92**, 827 (1953).
402. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C. *Phys. Rev.* **95**, 568 (1954).
403. Lax B., Zeiger H. J., Dexter R. N., Rosenblum E. S. *Phys. Rev.* **93**, 1418 (1954).
404. Pines D. *Phys. Rev.* **95**, 1090 (1954).
405. Гортер К. Парамагнитная релаксация. И. Л., М. (1949).
406. Болтакс Б. И. *ДАН* **XIV**, 487 (1949).
407. Guthrie A., Bourland L. *Phys. Rev.* **37**, 303 (1931).
408. Kriessmann C. J., Callen H. B. *Phys. Rev.* **94**, 837 (1954).
409. Elliot J. F., Legvold S., Spedding F. H. *Phys. Rev.* **91**, 28 (1953).
410. Cardwell A. B. *Phys. Rev.* **76**, 125 (1949); **92**, 554 (1953).
411. Kevane C. J., Legvold S., Spadding F. H. *Phys. Rev.* **91**, 1372 (1953).
412. Fallot M. *Ann. de Physique* **6**, 305 (1936); **7**, 420 (1937); **10**, 291 (1938).
413. Sucksmith W. *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A*, **171**, 525 (1939).
414. Fallot M. *Journ. de Phys. (Rad.)* **5**, 153 (1944).
415. Clark C. A., Sucksmith W. *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A*, **225**, 147 (1954).
416. Gorter C. J. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 25, 332 (1953).
417. Lidiard A. B. *Rep. on Progr. in Physics* Vol. XVII, 201 (1954).
418. Poulis N. J., Harde-mann G. E. G., Bölgner. *Physica* **18**, 429 (1952).
419. Friedberg S. A. *Leiden Comm.* № 289 a.
420. Ryogo Kubo. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 344 (1953).
421. Neel L. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 58 (1953).
422. Pauthenet R. *Comptes rendus*, **234**, 2261 (1952).
423. Weber R. *Ann d. Phys.* **IV**, **62**, 666 (1920).
424. Померанцев Н. М. *УФН* **V**, **1**, 1 (1955).
425. Nagamiya T., Yosida K., Kubo R. *Advances in Physics*. **4**, 13 (1955).
426. Busch G., Mooser E. *Zs. f. Phys. Chem. [B]* **198**, 1/4, 23 (1951).
427. Самойлович А. Г., Кононова М. В. *Доповіді АН УССР*, **5**, 365 (1954).
428. Коренблит Л. Л. *ЖЭТФ* **27**, **6** (12), 719 (1954).
429. А. Ф. Иоффе. Полупроводники в современной физике. Академиздат, гл. VI (1954).
430. Шубин С. П., Вонсовский С. B. *Sow. Phys.* **7**, 292 (1935).
431. Dressnandt. *Zs. f. Phys.* **115**, 369 (1941).
432. Dyson F. J. *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
433. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C. *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
434. Кюльц Е. Ф., Куиц В. В., Хартман В. Г. *УФН* **LV**, 537 (1955).
435. Aepli, Albers-Schönberg, Frauenfelder, Scherrer. *Helv. Phys. Acta* **25**, 339 (1952).
436. Steffen R., Zobel W. *Phys. Rev.* **97**, 1188 (1955).
437. Gutowsky, McCall, Slichter. *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953).
438. Ingram D. J. E., Bennett J. E. *Phil. Mag.* **45**, 545 (1954).
439. Weissmann, Townsend, Paul, Pake. *J. Chem. Phys.* **21**, 2227 (1953).
440. Shoolery J. N., Alder J. B. *J. Chem. Phys.* **23**, 878 (1955).
441. Jain P. L., Lec J. C. Spence R. D. *J. Chem. Phys.* **23**, 878 (1955).
442. Блох Ф. *УФН* **LVI**, 429 (1955).
443. Сыркин Я. К., Белова В. И. *Журн. физ. хим.* **23**, 664 (1949).
444. Белова В. И., Сыркин Я. К. *Изв. сект. платины ИОНХ АН СССР* **30**, 104 (1955).
445. Белова В. И. *Изв. сект. платины ИОНХ АН СССР* **30**, 120 (1955).

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
48	8 св.	(σ_{∞})	(σ_0)
84	15 св.	I^2	e^2
131	рис. 27	Δp	$\Delta p \cdot 10$
213	14 св.	[167] [168]	[170] [154]
213	19 св.	[169]	[171]
240	3. сн. (в первом кружке слева)	●	● ●
259	Формула (II. 22)	$e \left[-\frac{\Delta \epsilon}{2kT} \right] \frac{M_B^2}{kT} \left(1 + \frac{(m/m^*)^2}{3} \right)$	$e \left[-\frac{\Delta \epsilon}{2kT} \right] \frac{M_B^2}{kT} \left(1 + \frac{(m/m^*)^2}{3} \right)$
338	Таблица 74, второй столбец	16,0	1,60