

Боровик Е.С.
Еременко В.В.
Мильнер А.С.

Лекции по магнетизму



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 537.6
ББК 22.334
Б 83

Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С. **Лекции по магнетизму.** — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 512 с. — ISBN 978-5-9221-0577-4.

Кратко изложены основные представления о магнитных свойствах вещества, а также основы учения о природе самопроизвольной упорядоченности в ферро- и антиферромагнетиках и технической кривой намагничивания. Даны краткие сведения о взаимодействии магнетиков с электромагнитным излучением: ядерном и электронном парамагнитном резонансах, ферро- и антиферромагнитном резонансах, о гамма-резонансе (эффекте Мессбауэра). Предполагается, что читатель знает основы термодинамики и знаком с квантовой теорией в объеме курса атомной физики.

Для студентов, специализирующихся в области магнетизма и изучающих общий курс физики в объеме, соответствующем программе физических факультетов университетов.

ISBN 978-5-9221-0577-4

© ФИЗМАТЛИТ, 2005

© Е.С. Боровик, В.В. Еременко,
А.С. Мильнер, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Глава 1. Магнитные свойства электронной оболочки атома	11
§ 1.1. Планетарная модель атома.	11
§ 1.2. Модель атома Бора–Зоммерфельда. Атом водорода	12
§ 1.3. Пространственное квантование.	14
§ 1.4. Простая планетарная модель сложных атомов.	15
§ 1.5. Экспериментальные факты, не объясняемые простой планетарной моделью	16
§ 1.6. Спин. Собственный магнитный момент электрона	19
§ 1.7. Векторная модель атома	21
§ 1.8. Магнитный момент атома. Фактор Ланде.	25
§ 1.9. Эффект Зеемана	26
§ 1.10. Диамагнетизм электронной оболочки атома	28
Глава 2. Термодинамика магнитных явлений	31
§ 2.1. Общие закономерности	31
§ 2.2. Идеальные магнетики	32
§ 2.3. Магнито-термические и магнито-калорические соотношения	33
§ 2.4. Теплоёмкость	34
§ 2.5. Особенности термодинамического поведения некоторых магнетиков	35
§ 2.6. Вычисление магнитного момента тела	36
Глава 3. Экспериментальные методы исследования магнитной восприимчивости	38
§ 3.1. Источники магнитного поля.	38
§ 3.2. Макроскопические характеристики магнитных свойств вещества и основные методы их измерения	42
§ 3.3. Методы измерения восприимчивости слабомагнитных тел	46
§ 3.4. Методы исследования тел с большой восприимчивостью	49
Глава 4. Парамагнитные вещества	53
§ 4.1. Классическая теория Ланжевена	53
§ 4.2. Свойства парамагнетиков в малых полях	54

§ 4.3. Сравнение с экспериментом. Пары щелочных металлов. Соли редкоземельных элементов	54
§ 4.4. Магнитные свойства ионов переходных элементов и влияние поля кристаллической решётки	58
§ 4.5. Некоторые парамагнитные молекулы	60
§ 4.6. Свойства парамагнетиков в сильных полях.	61
§ 4.7. Адиабатическое размагничивание и свойства парамагнетиков при температурах меньше 1 К	63
Глава 5. Диамagnetные вещества	68
§ 5.1. Диамagnetная восприимчивость атомов и ионов	68
§ 5.2. Свойства химических соединений.	70
Глава 6. Magnetные свойства металлов	73
§ 6.1. Свойства электронов проводимости в металле.	73
§ 6.2. Парамагнетизм свободных электронов.	76
§ 6.3. Диамagnetизм свободных электронов	77
§ 6.4. Экспериментальные данные о магнитной восприимчивости металлов. Сравнение с теорией	80
§ 6.5. Свойства переходных металлов	84
Глава 7. Ферромагнетизм: основные опытные факты и формальная теория Вейсса	86
§ 7.1. Кривая намагничивания и особенности свойств ферромагнетиков	86
§ 7.2. Формальная теория ферромагнетизма	90
§ 7.3. Гиромagnetные опыты.	95
Глава 8. Природа ферромагнитного состояния	98
§ 8.1. Основные идеи	98
§ 8.2. Некоторые сведения из квантовой механики.	99
§ 8.3. Молекула водорода и обменная энергия.	102
§ 8.4. Обменное взаимодействие и критерий ферромагнетизма	107
§ 8.5. Зависимость свойств ферромагнетиков от температуры. Атомные магнитные моменты ферромагнитных элементов	112
Глава 9. Антиферромагнетизм и ферримагнетизм	118
§ 9.1. Антиферромагнетизм	118
§ 9.2. Ферримагнетики	121
Глава 10. Энергия ферромагнитного состояния	127
§ 10.1. Характеристики технической кривой намагничивания	127
§ 10.2. Энергия естественной, или кристаллографической, магнитной анизотропии	130
§ 10.3. Энергия магнитострикционной деформации	134

§ 10.4. Экспериментальное определение констант магнитной анизотропии и их зависимость от температуры и состава ферромагнетика	141
§ 10.5. Энергия упруго деформированного ферромагнетика	147
§ 10.6. Энергия взаимодействия ферромагнетика с магнитным полем . .	149
Глава 11. Магнитострикция.	150
§ 11.1. Магнитострикция поликристаллических ферромагнетиков	150
§ 11.2. Экспериментальные методы измерения магнитострикции	151
§ 11.3. Упругие напряжения и магнитострикция	155
Глава 12. Доменная структура ферромагнетиков.	159
§ 12.1. Причина образования доменов	159
§ 12.2. Переходные слои между доменами	160
§ 12.3. Доменная структура в одноосном ферромагнитном кристалле . .	163
§ 12.4. Экспериментальное изучение ферромагнитных областей	168
§ 12.5. Доменная структура в магнитно-многоосном кристалле	173
§ 12.6. Тонкая структура доменной границы.	177
§ 12.7. Цилиндрический магнитный домен	180
§ 12.8. Однодоменная структура	184
§ 12.9. Сверхпарамагнетизм	186
Глава 13. Кривые намагничивания.	188
§ 13.1. Два типа процессов намагничивания	188
§ 13.2. Начальный участок кривой намагничивания	189
§ 13.3. Обратимые и необратимые процессы смещения границ.	191
§ 13.4. Обратимые процессы вращения. Теория Акулова	195
§ 13.5. Влияние упругих напряжений на намагничивание ферромагнетиков	199
§ 13.6. Эффект Гопкинсона	200
Глава 14. Магнитный гистерезис	201
§ 14.1. Причины и типы гистерезиса	201
§ 14.2. Гистерезис, обусловленный задержкой смещения границ между доменами	201
§ 14.3. Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемгничивания	203
§ 14.4. Гистерезис, обусловленный необратимым процессом вращения	206
§ 14.5. Магнитная анизотропия у антиферромагнетиков и смещённая петля гистерезиса	212
Глава 15. Ферромагнетики в нестационарных магнитных полях . .	215
§ 15.1. Магнитная вязкость (магнитное последствие)	215
§ 15.2. Ферромагнетики в переменных магнитных полях	217
§ 15.3. Определение комплексной магнитной проницаемости и тангенса угла потерь	222

§ 15.4. Дисперсия магнитной проницаемости	225
Глава 16. Магнитные свойства ядер атомов	230
§ 16.1. Обнаружение магнитных свойств ядер.	230
§ 16.2. Энергия взаимодействия ядра с электронной оболочкой	233
§ 16.3. Эффект Зеемана для сверхтонкой структуры	238
§ 16.4. Правила перехода	242
§ 16.5. Методы определения величины магнитных моментов ядер	243
§ 16.6. Измерение магнитного момента нейтронов	246
§ 16.7. Основные результаты измерения магнитных моментов ядер.	249
§ 16.8. Магнитные моменты нечётно-чётных ядер	251
Глава 17. Электронный и ядерный парамагнитный резонанс	257
§ 17.1. Открытие парамагнитного резонанса	257
§ 17.2. Теория ядерного парамагнитного резонанса	258
§ 17.3. Экспериментальные методы наблюдения ЯПР.	265
§ 17.4. Применение ЯПР.	267
§ 17.5. Теория электронного парамагнитного резонанса	271
§ 17.6. Методы наблюдения ЭПР	276
§ 17.7. Применение ЭПР в химии и биологии.	280
§ 17.8. Влияние внутрискристаллического поля и анизотропия g -фактора	284
§ 17.9. Квантовые парамагнитные усилители	289
Глава 18. Ферромагнитный резонанс	294
§ 18.1. Введение	294
§ 18.2. Влияние формы образца на резонансную частоту	295
§ 18.3. Влияние магнитной анизотропии на резонансную частоту.	299
§ 18.4. Влияние доменной структуры на резонансную частоту.	301
§ 18.5. Фактор Ланде	302
§ 18.6. Ферромагнитный резонанс ферромагнетиков	304
§ 18.7. Ширина линий ферромагнитного резонансного поглощения.	306
Глава 19. Ядерный гамма-резонанс (эффект Мёссбауэра)	307
§ 19.1. Резонансная флюоресценция гамма-квантов ядрами свободных атомов. Аналогия с оптической флюоресценцией.	307
§ 19.2. Флюоресценция ядер в кристалле — эффект Мёссбауэра	310
§ 19.3. Разрешающая способность, значение эффекта Мёссбауэра. Схема опыта	312
§ 19.4. Применение эффекта Мёссбауэра к проблемам физики твёрдого тела.	314
§ 19.5. Экспериментальные методы исследования эффекта Мёссбауэра	322
§ 19.6. Результаты экспериментальных исследований магнитоупорядоченных кристаллов методом ядерного гамма-резонанса.	328

Глава 20. Стационарные магнитные структуры и влияние на них внешнего поля	349
§ 20.1. Нейтронографические исследования магнитоупорядоченных кристаллов и типы их магнитных структур	349
§ 20.2. Магнитная симметрия	356
§ 20.3. Теоретические методы отыскания магнитных структур	358
§ 20.4. Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру кристалла	360
§ 20.5. Экспериментальное исследование опрокидывания магнитных подрешёток	362
Глава 21. Динамика магнитной решётки. Спиновые волны	365
§ 21.1. Общие представления о спиновых волнах	365
§ 21.2. Полуклассическая теория спиновых волн в ферромагнетике	366
§ 21.3. Спиновые волны в антиферромагнетике	369
§ 21.4. Спектр спиновых волн в области малых квазиимпульсов	372
§ 21.5. Экспериментальная проверка теории спиновых волн. Термодинамические свойства антиферромагнетиков	382
§ 21.6. Неупругое рассеяние нейтронов в магнитоупорядоченных кристаллах	386
Глава 22. Антиферромагнитный резонанс и взаимодействие антиферромагнетиков со светом	391
§ 22.1. Антиферромагнитный резонанс — метод определения энергетической щели в спин-волновом спектре антиферромагнетика	391
§ 22.2. Поглощение света в антиферромагнетиках. Исследование спин-волнового спектра вблизи границы зоны Бриллюэна	406
§ 22.3. Рассеяние света в магнитоупорядоченных кристаллах	418
Глава 23. Магнитные материалы для статического и низкочастотного режима эксплуатации	424
§ 23.1. Введение	424
§ 23.2. Железо — мягкий магнитный материал	426
§ 23.3. Электротехническая железо-кремнистая сталь	427
§ 23.4. Железоникелевые сплавы	431
§ 23.5. Мягкие магнитные материалы с особыми магнитными свойствами	436
Глава 24. Высокочастотные магнитные материалы и их применение	442
§ 24.1. Ферриты	442
§ 24.2. Магнитные свойства ферритов	443
§ 24.3. Некоторые магнито-оптические явления в ферритах	447
§ 24.4. Некоторые применения высокочастотных ферромагнетиков	449

§ 24.5. Основные типы ферритов, применяемых в технике высоких частот.	450
Глава 25. Материалы для постоянных магнитов	456
§ 25.1. Характеристики постоянных магнитов.	456
§ 25.2. Магнитножесткие сплавы	459
§ 25.3. Материалы из порошков и ферритов	464
Глава 26. Динамика магнитных доменов и их применение для записи информации	468
§ 26.1. Предельная скорость доменной границы	468
§ 26.2. Вынужденное движение доменных границ	474
§ 26.3. Излучение звука при движении доменной границы	479
§ 26.4. Динамика цилиндрического магнитного домена	481
Глава 27. Применение магнитных материалов	485
§ 27.1. Запись информации в магнитофоне.	485
§ 27.2. Запись информации на ЦМД.	486
§ 27.3. Технологические основы ЦМД-устройств.	490
§ 27.4. Перспективы развития магнитной памяти.	491
Приложение	503
Список литературы	503

Предисловие

Предлагаемая книга является изложением курса лекций, читаемых по специальности магнетизм в Харьковском университете на протяжении многих лет.

В издательстве Харьковского университета курс лекций по магнетизму публиковался трижды: в 1960 г. — «Лекции по ферромагнетизму», в 1966 г. — «Лекции по магнетизму» и в 1972 г. — «Лекции по магнетизму» (дополнительные главы). Предлагаемая книга представляет собой наиболее полный курс лекций.

Современная физика магнитных явлений развивается чрезвычайно интенсивно, и в одной книге осветить её состояние невозможно. Можно лишь рекомендовать сравнительно недавно появившиеся книги и обзоры, посвящённые наиболее актуальным аспектам магнетизма — физике нелинейных явлений и солитонов, магнитооптике и её применениям, многослойным магнитным системам. Цель же нашей книги — предложить учебник, в котором были бы собраны только основные теоретические и экспериментальные сведения о магнетизме.

Магнетизм — существенно квантовое явление, поэтому при его изучении нельзя обойтись без квантовых представлений. При пользовании книгой предполагается знание основ термодинамики и знакомство с квантовой теорией в объёме курса атомной физики. Необходимые дополнения содержатся в книге.

Первые главы книги посвящены магнитным свойствам атомов, термодинамике магнитных явлений и свойствам пара- и диамагнетиков в постоянных полях. Затем даны основы теории самопроизвольного упорядочения в ферро- и антиферромагнетиках: рассматриваются методы изучения стационарных магнитоупорядоченных структур (рассеяние нейтронов, эффект Мёссбауэра). Ряд глав посвящён резонансным явлениям в переменных полях: ядерному магнитному резонансу, электронному парамагнитному резонансу, ферро- и антиферромагнитному резонансу.

Кратко изложены теория спиновых волн и основные сведения об экспериментальных методах изучения спин-волнового спектра (неупругом рассеянии нейтронов и света, поглощении света).

Не обойдены вниманием доменные структуры и динамика магнитных доменов, прежде всего цилиндрических. Глава 26 заимствована из книги «В мире магнитных доменов». Один из нас (В. В. Ерёмченко) благодарит авторов этой книги — В. Г. Баряхтара и Б. А. Иванова,

разрешивших такое заимствование, а также Н. Н. Агашкову за помощь в подготовке настоящего издания.

В последних главах описываются ферромагнитные материалы. При этом значительное внимание уделено ферритам.

Книга рассчитана на студентов, специализирующихся в области магнетизма и изучающих общий курс физики в объёме, соответствующем программе физических факультетов университетов. Предполагается знакомство с основами термодинамики и квантовой теорией в объёме курса атомной физики.

Глава 1

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

§ 1.1. Планетарная модель атома

Ещё в 1820 г. Ампер предположил, что магнитные свойства вещества связаны с существованием в нём незатухающих круговых электрических токов. Однако природа этих токов до начала двадцатого века оставалась неясной. В начале XX-го века на основании изучения рассеяния α -частиц в веществе Резерфорд пришёл к выводу, что положительный заряд атома сконцентрирован в весьма малом объёме в его центре и в этом положительном ядре сосредоточена почти вся масса атома.

Резерфорд предложил планетарную модель атома, в которой вокруг тяжёлого положительного ядра вращаются электроны. С этой точки зрения круговые токи Ампера отождествлялись с вращающимися вокруг ядра электронами. Рассмотрим магнитные свойства такой модели атома.

Из учения об электричестве [74] известно, что магнитный момент замкнутого линейного тока составляет

$$\mu = \frac{i}{c} S, \quad (1.1)$$

где величина S в простейшем случае плоского контура численно равна площади внутри контура с током i ; c — скорость света.

Рассмотрим один из электронов, вращающихся вокруг ядра. Создаваемый им магнитный момент можно вычислить по формуле (1.1), подставив вместо i среднюю величину тока $i = e/T$, где e — заряд электрона, а T — период обращения. Для простоты предположим, что его орбита является круговой с радиусом r :

$$\mu = \frac{e}{c} \frac{S}{T} = \frac{e}{cT} \pi r^2 = \frac{e}{2mc} m \omega r^2 = \frac{e}{2mc} p, \quad (1.2)$$

где p — момент импульса; m — масса электрона. Аналогичный результат получится и для эллиптической орбиты. Следовательно, между магнитным моментом μ , создаваемым электроном при движении вокруг

ядра, и его моментом импульса p существует универсальная связь:

$$\frac{\mu}{p} = \frac{e}{2mc}. \quad (1.3)$$

Проверка соотношения (1.3) может служить одним из доказательств правильности планетарной модели. Однако, хотя, как мы увидим ниже, это соотношение и выполнено, сама классическая планетарная модель внутренне противоречива.

Действительно, известно, что заряд, движущийся с ускорением, излучает электромагнитные волны; поэтому электрон, движущийся по замкнутой орбите, должен непрерывно терять энергию, и следовательно, планетарная модель неустойчива.

§ 1.2. Модель атома Бора–Зоммерфельда. Атом водорода

Бор разрешил указанное выше противоречие, предположив, что существуют некоторые орбиты, на которых электрон не излучает. Эти орбиты определяются из следующего условия: момент импульса должен быть целым кратным некоторой универсальной постоянной, то есть

$$p = m\omega r^2 = n \frac{h}{2\pi}, \quad (1.4)$$

где $h \cong 6,6 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — постоянная Планка; n — целое число. Для атома водорода, в котором имеется лишь один электрон, вращающийся вокруг ядра, легко, пользуясь классическими соотношениями и формулой (1.4), вычислить энергию электрона на этих стационарных орбитах:

$$\varepsilon_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2 (1 + m/M)}, \quad (1.5)$$

где M — масса ядра атома.

Казавшиеся первоначально произвольными предположения Бора привели, однако, к блестящему успеху в объяснении линейного спектра водорода и затем получили обоснование с развитием квантовой механики.

Первым обобщил теорию Бора Зоммерфельд, включивший в число разрешённых орбит эллиптические и сформулировавший в общем виде правило квантования:

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad (1.6)$$

где q_i — периодически меняющаяся координата; p_i — соответствующий импульс; n_i — целое число.

В частности, для плоского движения по эллипсу положение электрона определяется двумя координатами — r и φ . Величина $p_\varphi = m\omega r^2$

при движении в поле центральных сил сохраняется и может быть вынесена из-под интеграла:

$$\oint p_{\varphi} d\varphi = p_{\varphi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p_{\varphi} = n_{\varphi} h,$$

где $n_{\varphi} = 1, 2, 3, \dots$ — целое число. Значение $n_{\varphi} = 0$ исключается, поскольку оно отвечает траектории, проходящей через ядро. Соответственно, для p_r

$$\oint p_r dr = n_r h,$$

где $n_r = 1, 2, 3, \dots$; $n_r = 0$ отвечает круговой орбите.

Энергия электрона атома водорода по-прежнему определяется выражением (1.5), а величина n , носящая название главного квантового числа, связана с n_{φ} и n_r соотношением

$$n = n_{\varphi} + n_r.$$

При заданном n величина n_{φ} может принимать значения $n_{\varphi} = 1, 2, \dots, n$. Поскольку момент импульса может иметь только определённые, целые, кратные некоторой универсальной постоянной значения, в силу соотношения (1.3) магнитный момент атома также может иметь только определённые значения и квантуется:

$$\mu = \frac{e}{2mc} p_{\varphi} = \frac{eh}{4\pi mc} n_{\varphi} = \mu_B n_{\varphi}. \quad (1.7)$$

Таким образом, магнитный момент атома в этой модели должен быть целым кратным $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$. Величина $\mu_B = 0,9273 \cdot 10^{-20}$ эрг/Э называется магнетоном Бора.

Как выяснилось при дальнейшем развитии квантовой теории, несмотря на то что некоторые основные черты планетарной модели атома и правильно отражают действительность, при более глубоком рассмотрении приходится отказаться от представления о движении электрона по определённым траекториям. Оказывается, возможно вычислить лишь вероятность нахождения электрона в том или ином месте. При этом в квантовой теории сохраняется квантование момента импульса, хотя соответствующие формулы несколько изменяются:

$$p_{\varphi} \rightarrow p_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}; \quad \mu_l = \sqrt{l(l+1)} \mu_B, \quad (1.8)$$

где l — целое число. Будем называть его орбитальным квантовым числом.

При заданном главном квантовом числе n величина l может принимать значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$.

Поскольку в квантовой механике нельзя говорить об определённой траектории, отпадает и необходимость исключения значения $l = 0$. Здесь оно означает лишь сферически-симметричное распределение ве-

роятности нахождения электрона в различных точках пространства. Опыт показывает, что состояния с равным нулю орбитальным моментом действительно существуют.

§ 1.3. Пространственное квантование

При помещении атома в магнитное поле возникает взаимодействие его магнитного момента с этим полем. Энергия взаимодействия равна [74]

$$W_H = -H\mu \cos \varphi = -H\mu_H,$$

где μ_H — составляющая магнитного момента атома вдоль магнитного поля; φ — угол между векторами магнитного поля и магнитного момента.

Оказывается, что проекция магнитного момента μ_H не может принимать произвольные значения; она должна быть целой кратной от магнетона Бора:

$$\mu \cos \varphi = \mu_H = -m_l \mu_B. \quad (1.9)$$

Здесь m_l — целое число, носящее название орбитального магнитного квантового числа; m_l может принимать следующие значения:

$$m_l = -l, (-l + 1), \dots, -1, 0, +1, \dots, (l - 1), l.$$

Указанное явление носит название пространственного квантования. Оно было экспериментально обнаружено Штерном и Герлахом (см. §1.5). Рассмотрим на конкретном примере более подробно картины пространственного квантования, соответствующие модели Бора–Зоммерфельда

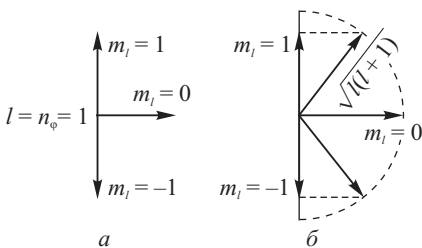


Рис. 1.1. Пространственное квантование орбитальных моментов

и современной квантовой теории. В случае атома водорода с электроном, находящимся в состоянии с $l = 1$, m_l может иметь три значения: $m_l = -1, 0, +1$.

В модели Бора–Зоммерфельда состояние с $l = 1$ соответствует $n_\varphi = 1$, а три возможных значения m_l отвечают ориентации магнитного момента параллельно, перпендикулярно и антипараллельно полю (рис. 1.1, а).

В квантовой теории магнитный момент не может быть направлен параллельно полю (рис. 1.1, б). Это видно как непосредственно, так и из выражения (1.9):

$$|\cos \varphi| = \left| \frac{\mu_H}{\mu} \right| = \left| \frac{-m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \right| < 1. \quad (1.10)$$

Рисунок 1.1, б точнее отражает действительность. Он удовлетворяет требованиям квантовой механики, согласно которым все три составля-

ющие вектора момента импульса не могут одновременно иметь точно определённые значения.

Одновременно точные значения могут иметь абсолютная величина момента импульса и одна из его составляющих. Вследствие возникновения прецессии магнитного момента вокруг направления поля поперечные составляющие магнитного момента и, следовательно, момента импульса на рис. 1.1, *б* остаются неопределёнными, тогда как согласно рис. 1.1, *а* при ориентации магнитного момента параллельно полю они равны нулю.

Несмотря на меньшую точность картины рис. 1.1, *а*, мы иногда будем ею пользоваться, так как она проще, а величина проекций магнитного момента в обоих случаях одинакова.

§ 1.4. Простая планетарная модель сложных атомов

При расчёте модели сложных атомов следует учесть взаимодействие электронов не только с ядром, но и друг с другом, т. е. решить механическую задачу со многими взаимодействующими телами. Между тем даже задача трёх тел не может быть решена точно.

Таким образом, при решении задачи о структуре сложного атома приходится прибегать к приближённым методам. Один из простейших методов заключается в следующем. Предполагается, что возможные квантовые состояния электрона в сложном атоме такие же, как в атоме водорода, а его состояние определяется тройкой квантовых чисел (n, l, m_l) . В основном, невозбуждённом состоянии атома электроны находятся на наименее возможных квантовых уровнях. При этом для получения результатов, отвечающих опыту, пришлось предположить, что в одном квантовом состоянии, определяющемся тройкой квантовых чисел n, l, m_l , может находиться не более двух электронов. Последняя закономерность была указана Паули и носит название принципа (или запрета) Паули. Энергия квантовых состояний по-прежнему в основном определяется главным квантовым числом n , но, в отличие от атома водорода, состояния с различными l обладают разной энергией из-за электрического взаимодействия между электронами. Минимальную энергию имеют состояния с малыми l . Состояния с большими l отвечают большей энергии. При $H = 0$ состояния с различными m_l обладают одинаковой энергией. В табл. 1.1 приведено количество мест для электронов в различных квантовых состояниях.

Таблица 1.1

$n = 1$	$n = 2$		$n = 3$		
$l = 0$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$m_l = 0$	$m_l = 0$	$m_l = -1, 0, +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1, 0, +1$	$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$
2 электрона	2	6 электронов	2	6	10 электронов

При построении схемы сложных атомов мы заполняем низшие квантовые состояния имеющимися в данном атоме электронами. При этом в наружном слое периодически появляются группы электронов с одинаковыми орбитальными квантовыми числами. Например, у лития и у натрия в наружной оболочке имеется по одному электрону в состоянии $l = 0$. Химические свойства определяются поведением внешних электронов. Последнее объясняет периодичность химических свойств, открытую Менделеевым ещё задолго до создания атомной теории.

У всех элементов первой группы (Li, Na, K и т.д.) кроме заполненных оболочек имеется один внешний валентный электрон, находящийся в состоянии $l = 0$. У элементов второй группы (Be, Mg, Zn, Cd и т.д.) в состоянии $l = 0$ находятся два валентных электрона. Элементы нулевой группы имеют полностью заполненные электронные оболочки и 8 электронов в наружной оболочке. Несмотря на очевидный успех простой планетарной модели, учитывающей лишь заряд и орбитальный магнитный момент электрона, она оказывается недостаточной для объяснения ряда свойств атомов (в частности, их магнитных свойств).

§ 1.5. Экспериментальные факты, не объясняемые простой планетарной моделью

Опыт Штерна и Герлаха. Штерн и Герлах, а затем и ряд их последователей произвели прямое измерение магнитного момента атомов и обнаружили пространственное квантование. Идея опыта заключалась в следующем. На магнитный момент, помещённый в магнитное поле, в направлении градиента поля действует сила, пропорциональная величине этого градиента и параллельной полю проекции магнитного момента.

Штерн и Герлах пропускали распространяющийся в вакууме пучок атомов вдоль полюсов электромагнита, создающего сильно неоднородное поле, и изучали возникающее в результате отклонение этого пучка от первоначального направления.

Если атомы не обладают магнитным моментом, то при включении магнитного поля смещения пучка не произойдёт, а если обладают, то с классической точки зрения должно наблюдаться размытие пучка, так как возможны любые ориентации магнитного момента относительно поля. При наличии пространственного квантования пучок должен разбиться на несколько пучков, отвечающих возможным значениям проекции магнитного момента. Например, при $l = 1$ возникает три пучка: несмещённый ($m_l = 0$) и два смещённые в противоположные стороны ($m_l = \pm 1$).

Согласно рассмотренной выше планетарной модели у атомов элементов первой и второй групп периодической системы Менделеева магнитный момент равен нулю.

Для атомов второй группы (Zn, Cd и Hg) отклонения действительно не наблюдалось.

Однако для атомов первой группы (Li, Na, K, Cu, Ag, Au) результат оказался неожиданным. Пучок разбился на два симметрично смещённых пучка, причём из величины смещения было определено, что проекция магнитного момента составляет

$$\mu_H = \pm\mu_B.$$

Этот результат совершенно не укладывается в рамки развитых выше представлений, так как даже если предположить, что в щелочных металлах валентный электрон находится в состоянии $l = 1$, то мы должны были бы наблюдать не два, а три пучка, отвечающие значениям проекции магнитного момента

$$\mu_H = 0, \pm\mu_B \quad (m_l = 0, \pm 1).$$

Тонкая структура спектральных линий. При достаточно точном анализе линейчатых спектров выясняется, что почти все линии имеют тонкую структуру — состоят из ряда близких линий. При этом у щелочных металлов (Li, Na, K и т. д.) все линии двойные (дублеты), у щёлочноземельных (Be, Mg, Ca, Zn и т. д.) — простые и тройные (синглеты и триплеты), у элементов третьей группы (B, Al, Ga и т. д.) — дублеты и квартеты, у элементов четвёртой (C, Si и т. д.) — синглеты, триплеты и квинтеты и т. д. Подобное расщепление линий совершенно не предусмотрено описанной выше моделью.

Эффект Зеемана. Эффектом Зеемана называется расщепление линий при помещении излучающего вещества в магнитное поле. Оно возникает из-за изменения энергетического состояния атома вследствие взаимодействия его магнитного момента с внешним полем.

Действительно, энергия атома, помещённого в магнитное поле, равна

$$W = W_0 - \mu_H H, \quad (1.11)$$

где W_0 — энергия атома при отсутствии поля. Как было указано выше (см. (1.9)), $\mu_H = -m_l \mu_B$; следовательно,

$$W = W_0 + \mu_B m_l H. \quad (1.12)$$

Таким образом, в присутствии магнитного поля состояния с различными m_l имеют различную энергию, а единый уровень энергии, отвечающий данному значению l и различным m_l , расщепляется на несколько подуровней. На рис. 1.2 показана схема расщепления двух уровней: $l = 2$ и $l = 3$. Уровень с $l = 3$ распадается на семь, а уровень $l = 2$ — на пять подуровней. Как следует из формулы (1.12), разность энергий соседних подуровней зависит только от величины магнитного поля и одинакова для всех энергетических состояний:

$$\Delta W = \mu_B H. \quad (1.13)$$

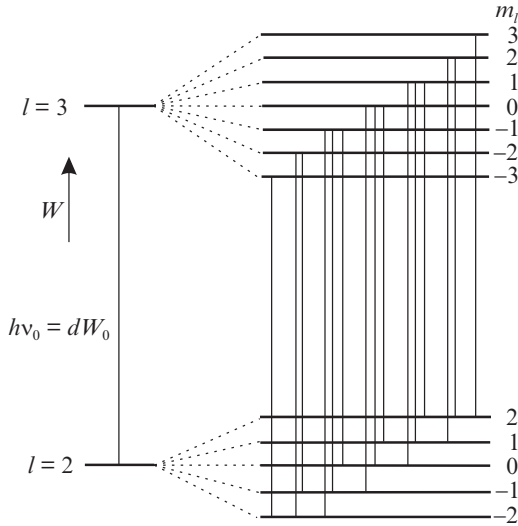


Рис. 1.2. Расщепление энергетических уровней в магнитном поле

Для определения изменений в спектре нужно рассмотреть переходы между уровнями. Из оптических экспериментов следует, что не все мыслимые переходы между квантовыми состояниями возможны, некоторые из них «запрещены». «Запрещённые» переходы могут осуществляться лишь в особых случаях, однако обычно они крайне маловероятны. Разрешённые переходы определяются так называемыми правилами отбора изменения квантовых чисел при переходе.

Для нашего случая правила отбора имеют вид

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (1.14)$$

Изменение главного квантового числа n не ограничено. Переходы, отвечающие условиям (1.14), показаны на рис. 1.2 вертикальными линиями.

Если магнитное поле отсутствует, то при переходе излучаются электромагнитные волны с частотой ν_0 и энергией кванта $h\nu_0 = \delta W_0$, равной разности энергий состояний. В присутствии магнитного поля возможно большое число различных переходов, но из-за одинакового расщепления уровней и требований правил отбора получается лишь три различные энергии кванта:

$$h\nu_1 = \delta W_0 - \Delta W = \delta W_0 - \mu_B H,$$

$$h\nu_2 = h\nu_0 = \delta W_0,$$

$$h\nu_3 = \delta W_0 + \Delta W = \delta W_0 + \mu_B H.$$

Иначе говоря, вместо первоначальной линии с частотой ν_0 получаются три: одна с прежней частотой и две сдвинутые по частоте на равные расстояния по обе стороны от неё:

$$\Delta\nu = \pm \frac{\mu_B H}{h} = \pm \frac{eH}{4\pi mc}.$$

Такое расщепление, носящее название нормального эффекта Зеемана, лишь иногда наблюдается экспериментально [33]. Гораздо чаще имеет место более сложная картина. Линии жёлтого дублета натрия расщепляются на 4 и 6 компонент. В спектре хрома одна из линий септета распадается на 21 компоненту и т. д.

Сложное расщепление линий в магнитном поле носит название аномального эффекта Зеемана. Исследования в очень больших, в частности импульсных [126], магнитных полях, показали, что в них картина упрощается и аномальный эффект Зеемана переходит в нормальный.

Простая планетарная модель не может объяснить ни существования аномального эффекта Зеемана, ни зависимости его от величины поля.

§ 1.6. Спин. Собственный магнитный момент электрона

Как уже говорилось, ряд экспериментальных фактов не объясняется простой планетарной моделью. Гаудсмит и Юленбек предположили, что электрон обладает собственным механическим и магнитным моментом, отвечающим в первоначальной трактовке собственному вращению электрона. Они показали, что влиянием собственного — спинового (от англ. spin — крутиться, вращаться) — момента можно объяснить все рассмотренные выше факты. Было предположено, что спиновый механический момент электрона равен $p_s = \frac{1}{2} \left(\frac{h}{2\pi} \right)$, или, по точной формуле,

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \frac{h}{2\pi}, \quad (1.15)$$

где $s = 1/2$ — спиновое квантовое число. В отличие от орбитального момента, s не целое, а так называемое полуцелое число.

Проекция спина на некоторое выбранное направление определяется магнитным спиновым числом m_s , которое может принимать для одного электрона лишь два значения: $m_s = \pm 1/2$.

Нетрудно видеть, что взаимодействием спинового магнитного момента с орбитальным можно объяснить появление тонкой структуры спектральных линий.

На рис. 1.3 продемонстрированы сложение спиновых моментов и их пространственное квантование в упрощённой векторной схеме. При наличии одного внешнего электрона возможны два значения проекции его спинового момента на орбитальный. Их взаимодействие приводит

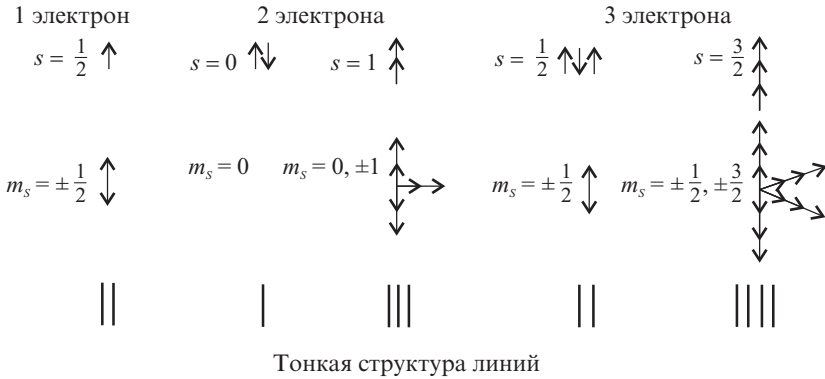


Рис. 1.3. Пространственное квантование спиновых моментов и тонкая структура спектров

к расщеплению каждого уровня с заданным l на два и появлению дублетов в спектре. При наличии двух электронов может иметь место два случая: их спиновые моменты антипараллельны ($s = 0$ и $m_s = 0$ — расщепление отсутствует); спиновые моменты параллельны ($s = 1$, $m_s = 0, \pm 1$ — каждый уровень расщепляется на три). В спектре этому соответствуют две системы линий — одиночных и тройных. Аналогично получается мультиплетность для случая трёх валентных электронов и т. д.

По результатам расщепления можно выяснить величину проекции спинового магнитного момента электрона. Несмотря на то, что m_s полуцелое, она всегда составляет целое кратное магнетону Бора:

$$\mu_{sH} = 2m_s\mu_B. \quad (1.16)$$

Это означает, что для спинового момента отношение магнитной составляющей к механической вдвое больше, чем для орбитального (см. (1.3)):

$$\frac{\mu_s}{p_s} = \frac{2\sqrt{s(s+1)}\mu_B}{\sqrt{s(s+1)}h/(2\pi)} = \frac{e}{mc}. \quad (1.17)$$

Введение спина объясняет результаты опытов Штерна и Герлаха. Действительно, хотя валентный электрон в атомах элементов первой группы находится в состоянии $l = 0$, он обладает спиновым магнитным моментом. Проекция последнего может иметь два значения ($\mu_H = \pm\mu_B$), что вызывает расщепление атомного пучка на два (в полном соответствии с результатами опыта).

Несколько более сложное объяснение эффекта Зеемана мы рассмотрим ниже.

В заключение заметим, что первоначальную наглядную трактовку спинового момента как результата собственного вращения электрона в дальнейшем пришлось отбросить. Такому объяснению противоречит,

в частности, то, что спин одного электрона может иметь только две ориентации в пространстве, а также аномальная величина отношения его магнитного момента к механическому (см. (1.17)). Полное объяснение происхождения спина даётся в релятивистской квантовой механике. Здесь мы не будем его рассматривать. Для нас существенно, что введение спина позволяет получить полностью отвечающие опыту свойства электрона и, следовательно, более полно и правильно, чем в § 1.4, рассмотреть свойства сложных атомов.

§ 1.7. Векторная модель атома

В модели атома, учитывающей спин электрона, энергетическое состояние последнего по-прежнему в основном определяется главным квантовым числом n . Однако кроме орбитального момента, определяющегося квантовым числом l :

$$|\mathbf{p}_l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1), \quad (1.18)$$

электрон обладает ещё и собственным спиновым моментом импульса, определяющимся квантовым числом s :

$$|\mathbf{p}_s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad \left(s = \frac{1}{2}\right). \quad (1.19)$$

Проекции этих моментов на направление внешнего поля H или внутриатомного поля определяются орбитальным и спиновым магнитными числами:

$$\begin{aligned} p_{lH} &= m_l \hbar \quad (m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l), \\ p_{sH} &= m_s \hbar \quad \left(m_s = \pm \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Магнитные моменты и их проекции, связанные с орбитальным и спиновым моментами импульса, даются формулами

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{\mu}_l| &= \sqrt{l(l+1)} \mu_B; & |\boldsymbol{\mu}_s| &= 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B; \\ \mu_{lH} &= m_l \mu_B; & \mu_{sH} &= 2m_s \mu_B. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется четвёркой квантовых чисел — n, l, m_l, m_s . Каждому главному квантовому числу отвечает $2n^2$ различных квантовых состояний с различными возможными значениями квантовых чисел l, m_l, m_s . Модель сложного атома строится по схеме, рассмотренной в § 1.4. Электроны находятся в тех же квантовых состояниях, что и в атоме водорода, и занимают в нормальном состоянии атома низшие энергетические состояния, разрешённые принципом Паули, который теперь формулируется так: в одном квантовом состоянии, определяющемся четвёркой квантовых чисел n, l, m_l, m_s , может находиться не более одного электрона.

Состояния с различными m_l и m_s в первом приближении энергетически равноценны. Состояния с различными l обладают разной энергией из-за различия в электрическом взаимодействии электронов.

Схема нормальной последовательности квантовых состояний приведена в табл. 1.2.

Таблица 1.2

	s	p	d	f	g
$l n$	0	1	2	3	4
1	2				
2	2	6			
3	2	6	10		
4	2	6	10	14	
5	2	6	10	14	18

Входящие в таблицу буквы s , p , d , f , g — общепринятые обозначения состояний с орбитальными квантовыми числами $l = 0, 1, 2, 3, 4$. В этих обозначениях состояния электронов в атоме неона, десятом элементе периодической системы Менделеева ($Z = 10$), имеющем полностью заполненные оболочки с главными квантовыми числами $n = 1$ и $n = 2$, записываются как $(1s^2, 2s^2, 2p^6)$.

При рассмотрении электронной структуры атомов, находящихся в середине и конце периодической системы элементов, следует учитывать, что из-за взаимодействия электронов состояния с малыми n и большими l могут оказаться менее выгодными, чем состояния с большим n , но меньшим l . Это приводит к нарушению нормальной последовательности заполнения уровней. Например, состояние с $n = 3$ и $l = 2$ энергетически менее выгодно, чем состояние с $n = 4$ и $l = 0$. Вследствие этого у калия, следующего за аргоном ($Z = 18$), имеющим электронную структуру $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6)$, начинается постройка не $3d$ -, а $4s$ -состояния, и электронная структура 19-го элемента, калия, имеет вид $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1)$. Лишь после кальция ($Z = 20$), со скандия ($Z = 21$) начинается достройка $3d$ -электронного состояния, продолжающаяся до никеля ($Z = 28$), электронная структура которого — $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^2)$. С прибавлением ещё одного электрона $3d$ -оболочка скачком достраивается, в $4s$ -оболочке остаётся один электрон. Начиная с меди ($Z = 29$), имеющей электронную структуру $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1)$, снова в нормальной последовательности идёт постройка $4s$ - и $4p$ -оболочек.

Элементы, имеющие частично занятые d -состояния, носят название переходных. К ним относятся и три ферромагнитных элемента: Fe, Co, Ni.

Ещё менее выгодным, чем d -состояние, оказывается f -состояние. Его заполнение начинается с ещё большим запозданием. Электронные

структуры всех элементов периодической системы даны в табл. I приложения.

Следует отметить, что указание состояния каждого отдельного электрона в сложном атоме является условным, так как с точки зрения современной квантовой теории в системе взаимодействующих электронов имеют смысл лишь суммарные квантовые характеристики всей их совокупности.

В сложном атоме векторы механических и магнитных моментов, связанные с отдельными электронами, складываются, образуя суммарный механический и магнитный момент атома. Существует два способа сложения моментов: либо сначала складываются спиновый и орбитальный моменты каждого электрона, а затем их суммарные моменты, образуя общий момент атома; либо отдельно складываются орбитальные моменты всех электронов, образуя суммарный орбитальный момент, и их спиновые моменты, образуя суммарный спиновый момент, и уже в результате сложения полученных результатов находится общий момент атома.

Вследствие малой величины спин-орбитального взаимодействия почти всегда осуществляется второй тип связи между моментами. Вычисление суммарных моментов атома облегчается тем, что как суммарный спиновый, так и суммарный орбитальный моменты полностью застроенных оболочек равны нулю; поэтому следует принимать во внимание лишь электроны, занимающие частично заполненные квантовые состояния с заданными l и n . Суммарные спиновые и орбитальные моменты и полный момент атома квантуются так же, как моменты отдельных электронов. Будем характеризовать суммарный орбитальный момент квантовым числом L , суммарный спиновый момент — числом S и полный момент — квантовым числом J . Соответствующие значения моментов импульса имеют вид

$$|\mathbf{P}_L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar; \quad |\mathbf{P}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar;$$

$$|\mathbf{P}_J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar.$$

Максимально возможное значение числа L равно сумме квантовых чисел l для отдельных электронов, входящих в расчёт; минимальное отвечает минимальному значению алгебраической суммы орбитальных чисел l ; возможны также все промежуточные целочисленные значения L . Например, если имеется два электрона с квантовыми числами $l_1 = 2$ и $l_2 = 1$, то L может иметь значения $L = l_1 + l_2 = 3$, $L = l_1 - l_2 = 1$ и промежуточное значение $L = 2$.

Поскольку для отдельного электрона спиновое квантовое число $s = 1/2$, максимальное значение суммарного спинового числа равно просто половине количества электронов, входящих в расчёт, а минимальное — $1/2$ для нечётного количества электронов и нулю для чётного. Например, если имеется два внешних электрона, то $S = 1/2 + 1/2 = 1$ и $S = 1/2 - 1/2 = 0$; если три, то $S = 3/2$; $1/2$.

Суммарное квантовое число определяет момент, получающийся при сложении спинового и орбитального моментов атома. Его максимальным значением является $J = L + S$, а минимальным — $J = |L - S|$; возможны все промежуточные значения, отличающиеся от крайних на целое число. Суммарное квантовое число J может быть целым или полуцелым в зависимости от значения S . Например, если $L = 2$, $S = 1/2$, то возможны два значения: $J = 5/2$; $J = 3/2$, а если $L = 2$, $S = 1$, то $J = 3$, $J = 2$ и $J = 1$.

Энергия электронной оболочки атома при заданном главном квантовом числе определяется в основном величиной суммарного орбитального момента, т.е. квантовым числом L . Отвечающие данному значению L различные J соответствуют состояниям с разными ориентациями спина относительно орбитального момента. Их различие по энергии мало, так как оно обусловлено энергией взаимодействия спиновых и орбитальных магнитных моментов, которая много меньше энергии электрического взаимодействия.

Таким образом, различные значения J при заданном L дают семейство близко расположенных уровней — тонкую структуру уровней энергии. Количество подуровней, входящих в семейство, очевидно, определяется значением суммарного спинового числа и равняется $2S + 1$. Количество подуровней, отвечающих данному L , называют мультиплетностью уровня или терма энергии. Последний термин возник в спектроскопии ещё до создания теории атома и сохранился в общем употреблении до сих пор. Для обозначения суммарного орбитального квантового числа общеприняты приведённые ниже буквенные обозначения.

L	0	1	2	3	4	5
Буквенные обозначения	S	P	D	F	Q	H

Продемонстрируем полное обозначение уровня (или терма) энергии на следующих примерах.

У натрия имеется один валентный электрон. Следовательно, его суммарный спин $S = 1/2$. Если перевести электрон на уровень с $L = 1$, то возможны два значения J : $3/2$ и $1/2$. Эти состояния записываются как

$$3^2P_{1/2}; \quad 3^2P_{3/2},$$

т.е. справа от буквенного обозначения величины L в виде нижнего индекса приводится значение J , слева вверху — величина мультиплетности. Перед обозначением терма пишут главное квантовое число (в данном случае 3).

Основное невозбуждённое состояние атома натрия записывается как $3^2S_{1/2}$. Хотя оно не расщеплено, поскольку орбитальный момент равен нулю, для симметрии и здесь пишут значок мультиплетности, означающий две возможные ориентации спина.

§ 1.8. Магнитный момент атома. Фактор Ланде

Спиновый и орбитальный магнитные моменты не одинаково связаны с соответствующими механическими моментами (см. (1.3) и (1.17)). Для спинового момента отношение магнитной составляющей к механической вдвое больше, чем для орбитального. Последнее приводит к тому, что векторное сложение $\boldsymbol{\mu}_S + \boldsymbol{\mu}_L$ даёт суммарный вектор $\boldsymbol{\mu}$, находящийся под углом к \mathbf{P}_J (рис. 1.4). Наличие суммарного механического момента \mathbf{P}_J с классической точки зрения означает вращение всего атома вокруг оси, параллельной \mathbf{P}_J . При этом среднее значение перпендикулярной составляющей всех векторов равно нулю; ненулевое значение имеет лишь проекция вектора магнитного момента на направление \mathbf{P}_J . Величина μ_J представляет собой магнитный момент атома. Справедливы следующие равенства:

$$\boldsymbol{\mu}_J = \mu_L \cos(\widehat{\mathbf{P}_L \mathbf{P}_J}) + \mu_S \cos(\widehat{\mathbf{P}_S \mathbf{P}_J}); \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} \mu_L &= \sqrt{L(L+1)} \mu_B, \\ \mu_S &= 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B; \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$\begin{cases} \cos(\widehat{\mathbf{P}_L \mathbf{P}_J}) = \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)}\sqrt{J(J+1)}}, \\ \cos(\widehat{\mathbf{P}_S \mathbf{P}_J}) = \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)}\sqrt{J(J+1)}}. \end{cases} \quad (1.24)$$

Сопоставляя формулы (1.22)–(1.24), получаем

$$\begin{aligned} \mu_J &= \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \sqrt{J(J+1)} \mu_B = \\ &= g\sqrt{J(J+1)} \mu_B. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Величина

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.26)$$

называется фактором Ланде.

В предельных случаях для чисто орбитального момента $g = 1$ ($S = 0, J = L$), а для чисто спинового $g = 2$ ($L = 0, J = S$). Поскольку

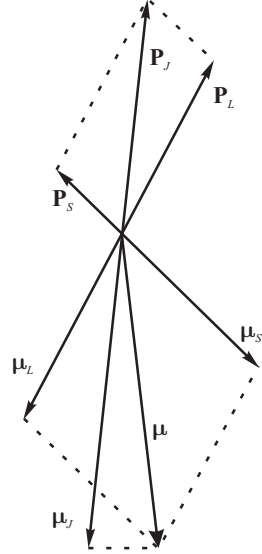


Рис. 1.4. Сложение спиновых и орбитальных моментов

в общем случае g — не целое число, проекция магнитного момента атома на направление внешнего поля, равная

$$\mu_H = -g m_J \mu_B, \quad \text{где } m_J = J, (J-1), \dots, (-J+1), (-J), \quad (1.27)$$

не является целым кратным μ_B .

§ 1.9. Эффект Зеемана

При помещении атома в магнитное поле энергия его взаимодействия с полем равна

$$W_H = -\mu_H H = g m_J \mu_B H, \quad (1.28)$$

а уровень, отвечающий заданному J , расщепляется на $2J + 1$ подуровней. Если выражать энергетическое смещение уровней в единицах $\mu_B H$, то оно будет определяться величиной $g m_J$.

Рассмотрим эффект Зеемана на линиях жёлтого дублета натрия. Эти линии связаны с переходами из $3^2P_{1/2}$ - в $3^2S_{1/2}$ -состояние (линия D_1), и из $3^2P_{3/2}$ - в то же $3^2S_{1/2}$ -состояние (линия D_2). Характеристики указанных состояний натрия, а также возможные значения m_J и $g m_J$ приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Терм	L	S	J	g	m_J	$g m_J$
$3^2S_{1/2}$	0	1/2	1/2	2	1/2; -1/2	1; -1
$3^2P_{1/2}$	1	1/2	1/2	2/3	1/2; -1/2	1/3; -1/3
$3^2P_{3/2}$	1	1/2	3/2	4/3	3/2; 1/2; -1/2; -3/2	2; 2/3; -2/3; -2

На рис. 1.5 приведена схема расположения уровней и их расщепления в магнитном поле. Как расщепление тонкой структуры (расстояние между $P_{1/2}$ - и $P_{3/2}$ -уровнями), так и расщепление в магнитном поле сильно преувеличены по сравнению с расстоянием между S - и P -уровнями.

Переходы при отсутствии поля подчиняются правилам отбора $\Delta L = \pm 1$ и $\Delta J = 0, \pm 1$. Для рассматриваемого случая оба возможных перехода разрешены. В присутствии магнитного поля существенны дополнительные правила отбора: $\Delta m_J = 0, \pm 1$; поэтому не все возможные переходы оказываются разрешёнными. (На рисунке разрешённые переходы показаны вертикальными линиями.) Переходы, отвечающие $\Delta m_J = 0$, дают линии с поляризацией, соответствующей π -компоненте нормального эффекта Зеемана для $\Delta m_l = 0$. Однако, в отличие от нормального эффекта, они оказываются по-разному смещёнными для разных переходов, поскольку расщепление на верхних и нижних уровнях не одинаково. По этой же причине различно и смещение для σ -компонент, получающихся при переходах, отвечающих $\Delta m_J = \pm 1$.

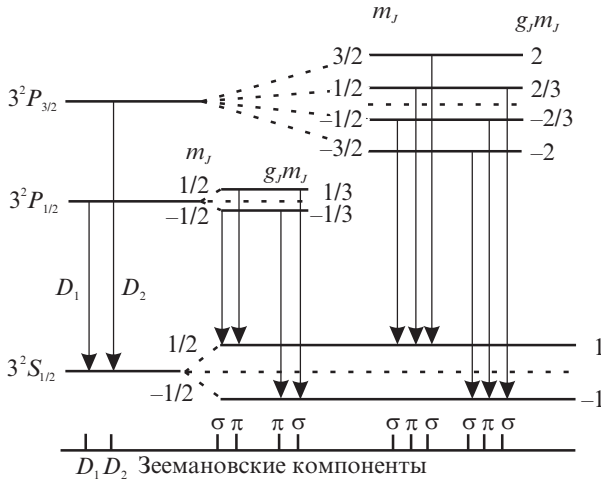


Рис. 1.5. Расщепление уровней в магнитном поле и разрешённые переходы в D -дублете натрия

Общая картина точно соответствует экспериментальным данным как для натрия [33], так и для других веществ.

Таким образом, причина усложнения эффекта Зеемана — различие в величине расщепления разных уровней, вызванное различием в значениях фактора Ланде.

В сильных магнитных полях картина расщепления линий снова упрощается. Так, например, для жёлтого дублета натрия при полях около $180\,000$ Э имеет место нормальный эффект Зеемана с нормальным расщеплением $h\Delta\nu = \mu_B H$. Для линии лития ($\lambda = 6708$ Å) подобное явление наблюдается уже в поле $30\,000$ Э. Это явление называется эффектом Пашена–Бака.

Сопоставление данных для различных линий показывает, что эффект Пашена–Бака имеет место при таких полях, при которых расщепление, вызванное полем, существенно больше расщепления тонкой структуры. Для натрия расщепление тонкой структуры составляет $\Delta\lambda_0 = 6$ Å, а у упомянутой линии лития $\Delta\lambda \cong 0,13$ Å. Энергия взаимодействия орбитального и спинового моментов с внешним полем оказывается больше, чем энергия спин–орбитального взаимодействия. Поэтому можно предположить, что в столь больших полях спин–орбитальная связь разрывается, а орбитальный и спиновый магнитные моменты ориентируются порознь. В результате добавочная энергия атома в поле состоит из двух частей:

$$W_H = W_{HL} + W_{HS} = (m_L + 2m_S)\mu_B H. \quad (1.29)$$

Картина расщепления приведена на рис. 1.6. Верхний двойной P -уровень расщепляется на пять, отстоящих друг от друга на равные

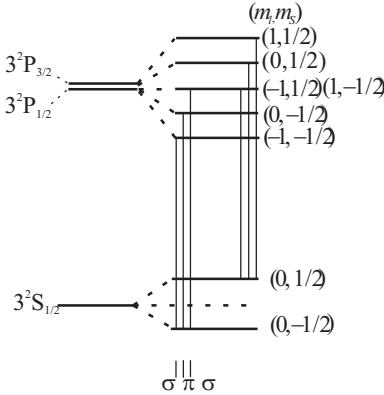


Рис. 1.6. Расщепление уровней D -дублета натрия в сильном магнитном поле. Эффект Пашена–Бака

энергетические интервалы $\mu_B H$. Нижний уровень распадается на два, смещённые вверх и вниз относительно первоначального положения на $\mu_B H$. В скобках указаны значения магнитных квантовых чисел m_l и m_s . Вертикальными линиями показаны разрешённые переходы, подчиняющиеся правилам отбора $\Delta m_L = 0, \pm 1$ и $\Delta m_S = 0$. Как видно из схемы, шесть разрешённых переходов дают лишь три линии: несмещённую π -компоненту ($\Delta m_L = 0$) и две σ -компоненты ($\Delta m_L = \pm 1$), смещённые на величину $h\Delta\nu = \pm\mu_B H$.

Таким образом, введение спинового момента электрона и учёт взаимодействия спинового и орбитального моментов позволяют полностью объяснить эффект Зеемана, расщепление тонкой структуры и результаты опытов Штерна и Герлаха.

§ 1.10. Диамагнетизм электронной оболочки атома

До сих пор мы предполагали, что характер движения электрона в атоме, помещённом в магнитное поле, не меняется, а величина магнитного момента атома не зависит от поля. Энергия атома во внешнем поле сводилась к энергии взаимодействия его магнитного момента как целого с полем или, в больших полях, к энергии взаимодействия с полем отдельно спинового и орбитального магнитных моментов.

В действительности изменение движения электронов происходит; это приводит к изменению магнитного момента атома. Согласно теореме Лармора при достаточно медленном включении магнитного поля система движущихся зарядов сохраняет неизменным характер движения в системе координат, вращающейся с так называемой ларморовой скоростью, равной

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc}, \quad (1.30)$$

или, другими словами, вращается в магнитном поле как целое с угловой частотой ω_L [74]. Рассмотрим это явление подробнее на конкретном примере электрона, вращающегося по круговой орбите вокруг ядра с зарядом $+e$.

При отсутствии магнитного поля скорость движения электрона определяется равенством

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv_0^2}{r} = m\omega_0^2 r. \quad (1.31)$$

Положим теперь, что электрон движется по той же круговой орбите в присутствии магнитного поля \mathbf{H} , перпендикулярного плоскости орбиты. Тогда кроме силы притяжения ядром $-e^2/r^2$ на него будет действовать ещё и сила Лоренца $-\mathbf{f} = (e/c)[\mathbf{v}\mathbf{H}]$, а уравнение (1.31) примет вид

$$\frac{e^2}{r^2} \pm \frac{e}{c} \omega r H = m\omega^2 r. \quad (1.32)$$

Знак плюс или минус в (1.32) выбирается в зависимости от направления поля и скорости электрона.

Используя (1.31) и (1.30), можно переписать (1.32) в виде

$$m\omega_0^2 r \mp 2\omega_L \omega m r = m\omega^2 r,$$

или

$$\omega^2 \pm 2\omega_L \omega - \omega_0^2 = 0. \quad (1.33)$$

В условиях движения электрона внутри атома ($\omega_L \ll \omega_0$) действительно получаем $\omega_L = eH/(2mc)$.

Из (1.31) следует, что

$$\omega_0 = \frac{e}{r^{3/2} m^{1/2}} = \frac{e}{2mc} \frac{2cm^{1/2}}{r^{3/2}} \simeq \frac{e}{2mc} \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 3 \cdot 10^{-14}}{10^{-12}} \simeq \frac{e}{2mc} \cdot 10^9.$$

Таким образом, ω_L будет сравнимо с ω_0 только в полях $\sim 10^9$ Э. Следовательно, $\omega_L \ll \omega_0$ во всех практически достижимых полях и с большой точностью решением уравнения (1.33) является

$$\omega = \omega_0 \mp \omega_L. \quad (1.34)$$

Вычислим изменение энергии вращающегося электрона при включении магнитного поля:

$$\Delta W = \frac{m}{2} r^2 \left[(\omega_0 \mp \omega_L)^2 - \omega_0^2 \right] = \mp m r^2 \omega_0 \omega_L + m r^2 \omega_L^2, \quad (1.35)$$

а если воспользоваться формулой (1.2) ($\mu = \frac{e}{2c} \omega_0 r^2$) и ввести обозначение

$$\Delta\mu = \frac{e}{2c} \omega_L r^2, \quad (1.36)$$

то

$$\Delta W = \mp \mu H + \Delta\mu H. \quad (1.37)$$

Первый член формулы (1.37) представляет собой энергию взаимодействия орбитального магнитного момента с внешним полем. В зависимости от ориентации магнитного момента он будет положительным или отрицательным. Второй член представляет собой энергию взаимодействия дополнительного магнитного момента, возникшего из-за

изменения угловой скорости обращения электрона. Он всегда положителен. Это значит, что дополнительный магнитный момент всегда направлен против поля.

К данному явлению можно подойти и с другой точки зрения. При всяком изменении величины магнитного поля возникает вихревое электрическое поле (явление электромагнитной индукции). Это электрическое поле вызывает изменение движения электрона. Согласно правилу Ленца, возникающие изменения движения должны быть такими, чтобы они создавали магнитное поле, противоположное внешнему при его включении, т. е. магнитный момент, направленный против внешнего поля. Вычисления, проведённые таким образом, дают тот же результат, что и выше. С этой точки зрения возникновение дополнительного направленного против поля диамагнитного момента атома оказывается просто следствием явления электромагнитной индукции.

Полученный нами для круговых орбит результат не претерпевает существенных изменений в случае эллиптических орбит, а также при квантовомеханическом рассмотрении. В общем случае в формулу (1.36) следует вместо квадрата радиуса подставить среднее значение квадрата эффективной величины радиуса орбиты, точнее, его проекции на плоскость, перпендикулярную полю.

Поскольку $\omega_L \ll \omega$, диамагнитный момент атома $\Delta\mu$ много меньше орбитального; поэтому в общем случае его присутствие даёт лишь малую поправку. Однако если сумма всех орбитальных и спиновых моментов оболочки равна нулю (например, у инертных газов), он выступает на первый план, так как диамагнитные моменты всех орбит направлены одинаково и складываются.

Таким образом, мы установили, что магнитный момент электронной оболочки атома состоит из орбитальных и спиновых магнитных моментов его электронов. Оба эти момента имеют величину порядка магнетона Бора:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,927 \cdot 10^{-27} \frac{\text{эрг}}{\text{Э}},$$

а их проекции на направление поля целочисленно кратны μ_B . Из-за того что для спинового момента отношение магнитной составляющей к механической вдвое больше, чем для орбитального, проекция суммарного момента атома на направление поля в общем случае есть целое кратное произведению магнетона Бора на фактор Ланде. Магнитные моменты заполненных оболочек атома равны нулю, поэтому магнитный момент атома определяется только незаполненными его оболочками.

При помещении атома в магнитное поле вследствие эффекта электромагнитной индукции возникает добавочный диамагнитный момент, направленный против поля.

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

§ 2.1. Общие закономерности

В противоположность первой главе, здесь мы будем подходить к изучению магнитных явлений с сугубо макроскопической точки зрения и приведём те сведения о них, которые можно получить из термодинамических соотношений. Предполагается, что читатель знаком с основными соотношениями термодинамики [44, 85]; внимание обращается лишь на особенности этих соотношений, связанные с учётом магнитных явлений.

Из электродинамики известно, что изменение энергии единицы объёма тела в магнитном поле определяется соотношением

$$dW_H = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}), \quad (2.1)$$

а поскольку $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I}$, то

$$dW_H = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{H} + \mathbf{H} d\mathbf{I}, \quad (2.2)$$

где \mathbf{I} — магнитный момент единицы объёма. Он может быть произвольной функцией \mathbf{H} , однако мы исключим из рассмотрения необратимые процессы (гистерезис) и будем считать \mathbf{I} однозначной функцией \mathbf{H} при заданных прочих параметрах (T, V). Кроме того, без нарушения общности рассуждений можно считать тело изотропным (т. е. $\mathbf{I} \parallel \mathbf{H}$). Учёт анизотропии приведёт лишь к усложнению ряда формул, не меняя их сущности.

Первый член формулы (2.2) представляет собой энергию магнитного поля в вакууме; поэтому при рассмотрении работы, затрачиваемой на намагничивание тела, он может быть опущен.

Рассмотрим некоторое тело, имеющее объём V и находящееся при температуре T в однородном магнитном поле \mathbf{H} . Его магнитный момент будет равен $\mathbf{M} = \int_V \mathbf{I} dV$. Согласно предположению об изотропии

$\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$. Работу, совершаемую телом, условимся считать положительной. Тогда она будет состоять из двух частей: $dA' = p dV$ — работы,

связанной с изменением объёма, и $dA'' = -H dM$ — работы, связанной с изменением намагничивания. Таким образом, полный элемент работы

$$dA = p dV - H dM, \quad (2.3)$$

а первый закон термодинамики запишется в виде

$$dQ = dU + dA = dU + p dV - H dM,$$

где dQ — количество тепла, сообщённое телу; dU — изменение его внутренней энергии.

Задача теории полностью решена, если определены так называемые уравнения состояния тела:

$$\begin{cases} U = U(T, V, H) & \text{— калорическое уравнение состояния;} \\ p = p(T, V, H) & \text{— термическое уравнение состояния;} \\ M = M(T, V, H) & \text{— магнитное уравнение состояния.} \end{cases} \quad (2.4)$$

Какие именно три из шести величин — U, p, M, T, V, H — считать независимыми переменными, зависит от условий решаемой задачи. Приведённый выше выбор является лишь частным случаем. Следует оговорить, что непосредственно из законов термодинамики нельзя установить вид уравнений состояния; для этого требуются дополнительные предположения.

§ 2.2. Идеальные магнетики

Первое приложение термодинамики к рассмотрению магнитных явлений было осуществлено Ланжевенем.

Согласно второму закону термодинамики приращение энтропии

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dA}{T} = \frac{dU + p dV}{T} - \frac{H}{T} dM \quad (2.5)$$

является полным дифференциалом. Ланжевен предположил, что существуют вещества, у которых не только dS , но и входящие в формулу (2.5) слагаемые

$$dS' = \frac{dU + p dV}{T} \quad \text{и} \quad dS'' = -\frac{H}{T} dM$$

являются полными дифференциалами.

Тогда из определения полного дифференциала следует, что коэффициент при dM должен быть функцией только M , то есть

$$\frac{H}{T} = f(M), \quad \text{или} \quad M = f\left(\frac{H}{T}\right). \quad (2.6)$$

Иначе говоря, намагничённость однозначно определяется отношением магнитного поля к температуре. При малых полях $M \sim H$; $I = \varkappa H$ и, следовательно,

$$\varkappa = \frac{C}{T}, \quad (2.7)$$

то есть магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. Подобные тела действительно существуют в природе. Зависимость типа (2.7) была впервые установлена Кюри, поэтому формула (2.7) носит название закона Кюри.

Тела, магнитные свойства которых определяются формулами (2.6) и (2.7), называются идеальными парамагнетиками. Разумеется, эти формулы действительны далеко не всегда. При внимательном исследовании оказывается, что даже для тел, свойства которых, по-видимому, определяются указанными соотношениями, последние выполняются лишь приблизительно, и свойства идеальных парамагнетиков примерно так же относятся к свойствам реальных веществ, как свойства идеальных газов к свойствам реальных. Это особенно ясно прослеживается при рассмотрении сущности приведённых выше формальных предположений.

Действительно, если $dS' = \frac{dU + p dV}{T}$ — полный дифференциал, то внутренняя энергия и давление T не зависят от намагниченности, а уравнения состояния имеют вид

$$U = U(T, V); \quad p = p(T, V); \quad M = f\left(\frac{H}{T}\right). \quad (2.8)$$

Поскольку внутренняя энергия не зависит от намагниченности, энергией взаимодействия между магнитными моментами атомов можно пренебречь.

§ 2.3. Магнито-термические и магнито-калорические соотношения

Как уже говорилось, без дополнительных предположений термодинамика не может дать вид уравнений состояния. Однако она может указать ряд полезных связей между величинами. Преимуществом этих соотношений является то, что они не связаны с какими-либо ограничивающими предположениями.

При рассмотрении термодинамических явлений широко используются так называемые термодинамические потенциалы. Напомним определения некоторых из них при отсутствии магнитного поля.

Внутренняя энергия $dU = T dS - p dV$; $U = U(S, V)$. Свободная энергия $F = U - TS$; $dF = -S dT - p dV$; $F = F(T, V)$.

Термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + pV$; $d\Phi = -S dT + V dp$; $\Phi = \Phi(T, p)$.

В присутствии магнитного поля

$$dU = T dS - p dV + H dM. \quad (2.9)$$

Аналогом величины pV является величина HM . В соответствии с этим определим термодинамический потенциал в присутствии поля:

$$\Phi = U - TS + pV - HM; \quad d\Phi = -S dT + V dp - M dH. \quad (2.10)$$

Поскольку Φ — функция состояния, а $d\Phi$ — полный дифференциал, то

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{pH}; \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{TH}; \quad M = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right)_{Tp}. \quad (2.11)$$

Продифференцировав соотношения (2.11), можно составить уравнения, связывающие производные. Например,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{pT} = \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right); \quad \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{TH} = -\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right),$$

откуда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{TH}.$$

Аналогично получаются и другие соотношения:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{TH}; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{TH} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pH}; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{Tp} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH}. \end{cases} \quad (2.12)$$

§ 2.4. Теплоёмкость

Как известно, при отсутствии магнитного поля различаются две теплоёмкости: теплоёмкость при постоянном объёме (C_V) и теплоёмкость при постоянном давлении (C_p). Величина C_p почти всегда больше, чем C_V , поскольку при нагревании при постоянном давлении тепло тратится не только на изменение внутренней энергии тела, но и на работу против внешних сил, действующих на тело. В присутствии магнитного поля возникает два новых параметра — магнитный момент тела M и магнитное поле H . В результате, если опыт производится, например, при постоянном давлении, надо различать два новых вида теплоёмкости.

Теплоёмкость при постоянном намагничивании и постоянном давлении даётся выражением

$$C_{pM} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{pM} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pM}, \quad (2.13)$$

а теплоёмкость при постоянном поле и постоянном давлении — выражением

$$C_{pH} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{pH} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pH}. \quad (2.14)$$

Очевидно, что первая из них (C_{pM}) не отличается от теплоёмкости при отсутствии поля, поскольку работа намагничивания

$$dA'' = -H dM = 0.$$

Во втором случае часть тепла тратится на работу намагничивания ($dA'' \neq 0$); соответственно соотношение между теплоёмкостями C_{pM} и C_{pH} аналогично соотношению между C_p и C_V при отсутствии магнитного поля.

Вычислим разность теплоёмкостей C_{pH} и C_{pM} . Будем считать, что независимыми являются переменные p, T, H , а энтропию S представим как сложную функцию: $S = S[T, p, M(p, T, H)]$. Тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Hp} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pM} + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{pT} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{pT} \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{pT}, \quad \text{а согласно (2.12)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH}.$$

Отсюда

$$C_{pH} - C_{pM} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Hp} - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pM} = T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH}^2 \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{pT}. \quad (2.15)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{pT} > 0$, для большинства веществ $C_{pH} - C_{pM} > 0$; лишь в случае $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} = 0$ имеет место равенство $C_{pH} - C_{pM} = 0$.

§ 2.5. Особенности термодинамического поведения некоторых магнетиков

Рассмотрим свойства так называемых классических диамагнетиков, у которых $M = -aH$, где $a = \text{const}$ и не зависит от температуры и давления.

Приращение внутренней энергии при намагничивании тела составляет

$$dU' = H dM \equiv H d(-aH) \equiv -aH dH = M dH = -dA''. \quad (2.16)$$

Отсюда, если $dV = 0$ и $dU = dU'$, имеем

$$dQ = dU + p dV - H dM = M dH - H dM = 0, \quad (2.17)$$

т. е. при намагничивании классических диамагнетиков работа совершается телом за счёт внутренней энергии без участия внешних источников тепла. Процесс намагничивания одновременно является и адиабатическим, и изотермическим.

В общем случае последнее неверно. Если процесс намагничивания вести при постоянной температуре, то происходит выделение или поглощение тепла, т. е. изменение энтропии, а если вести его адиабатически (при постоянной энтропии), то изменяется температура тела.

Рассмотрим адиабатический процесс ($dS = \frac{dQ}{T} = 0$). Будем считать, что независимыми являются переменные T , p и H , а $S = S(p, T, H)$. Поскольку dS — полный дифференциал, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pH} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{HT} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{pT} dH = 0. \quad (2.18)$$

Используя (2.12) и (2.14), получаем

$$C_{pH} \frac{\partial T}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pH} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} dH = 0. \quad (2.19)$$

Для процесса при постоянном давлении ($dp = 0$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{Sp} = -\frac{T(\partial M/\partial T)_{pH}}{C_{pH}}. \quad (2.20)$$

Для классических диамагнетиков $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} = 0$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{Sp} = 0$. Для парамагнитных тел $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} < 0$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{Sp} > 0$, т. е. у парамагнетиков, намагничиваемых без притока тепла, должно наблюдаться повышение температуры, а при размагничивании — её понижение.

Последний эффект — понижение температуры при адиабатическом размагничивании — используется для получения очень низких температур ($10^{-2} \div 10^{-3}$ К). Это явление будет подробно рассмотрено в четвёртой главе.

§ 2.6. Вычисление магнитного момента тела

Если известен термодинамический потенциал Φ системы, то магнитный момент можно вычислить по формуле (2.11). Однако термодинамика непосредственно не даёт сведений о виде термодинамического потенциала. Для его вычисления надо прибегнуть к статистической физике [44], устанавливающей связь между макроскопическими величинами и свойствами отдельных частиц, и использовать свойства атомов, исследованные нами в предыдущей главе.

Для выяснения указанной связи воспользуемся принципом Больцмана, согласно которому вероятность нахождения частицы в состоянии с энергией ε пропорциональна $e^{-\varepsilon/(kT)}$. Предположим, что принцип Больцмана сохраняет свою силу и для частиц, энергия которых квантуется. Пусть имеется совокупность невзаимодействующих атомов, электронные оболочки которых могут находиться в состояниях, характеризующихся квантовыми числами j с энергией ε_j . Вероятность состояния с этой энергией пропорциональна $W_j \sim e^{-\varepsilon_j/(kT)}$. Если данной ε_j отвечает несколько квантовых состояний q_j , то, очевидно, вероятность состояния с энергией ε_j также будет пропорциональна и числу этих состояний: $W_j \sim q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}$.

Если мы хотим определить абсолютное значение вероятности, то её надо нормировать так, чтобы сумма вероятностей всех значений энергии была равна единице. Этому условию удовлетворяет формула

$$W_j = \frac{q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_j q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}. \quad (2.21)$$

Величина

$$Z = \sum_j q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)} \quad (2.22)$$

называется статистической суммой.

Воспользуемся формулой (2.21) для вычисления среднего значения составляющей магнитного момента атома, параллельной полю.

Изменение энергии атома в магнитном поле равно

$$\delta\varepsilon_j = \frac{\partial\varepsilon_j}{\partial H} dH = -\mu_{jH} dH, \quad (2.23)$$

где μ_{jH} — составляющая магнитного момента атома в направлении поля в состоянии с квантовым числом j (j условно есть совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние).

Среднее значение магнитного момента атома в направлении поля

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_H &= \sum_j \mu_{jH} W_j = - \sum_j \frac{\partial\varepsilon_j}{\partial H} W_j, \quad (2.24) \\ - \sum_j \frac{\partial\varepsilon_j}{\partial H} W_j &= \frac{\sum_j \frac{\partial\varepsilon_j}{\partial H} q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_j q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}} = kT \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z). \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$M_H = - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial H} \right)_{pT} = N \bar{\mu}_H = NkT \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z). \quad (2.25)$$

Формула (2.25) является основной в наших дальнейших вычислениях при рассмотрении магнитных свойств вещества.

Пользуясь следующей из (2.25) связью между Φ и Z : $\Phi = -NkT \ln Z$, можно из (2.11) получить значение энтропии:

$$S = - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{pH} = Nk \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z). \quad (2.26)$$

Наш вывод не является строгим. В частности, формула Больцмана лишь в некоторых предельных случаях применима к квантованным системам. Однако окончательный результат — выражение (2.25) — не изменяется при точном выводе. В большинстве нужных нам приложений формула Больцмана справедлива, и можно пользоваться выражением (2.22) для статистической суммы.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

§ 3.1. Источники магнитного поля

Одним из самых широко распространённых источников магнитного поля является соленоид. В однослойном и достаточно длинном соленоиде поле однородно и связано с силой тока в обмотке соотношением

$$H = 0,4\pi \frac{N}{l} i, \quad (3.1)$$

где l — длина соленоида в см; N — число витков; i — ток в А. Более точная формула для поля на оси соленоида, учитывающая его конечную длину и толщину обмотки, существенно сложнее:

$$H = 0,4\pi \frac{N}{l} i \left[\frac{l/2 + x}{2(b-a)} \ln \frac{b + s_2}{a + s_1} + \frac{l/2 - x}{2(b-a)} \ln \frac{b + r_2}{a + r_1} \right]. \quad (3.2)$$

Здесь x — расстояние по оси от середины соленоида; $2a$ и $2b$ — внутренний и наружный диаметры обмотки соленоида соответственно (рис. 3.1);

$$s_1^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2} + x\right)^2; \quad r_1^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2} - x\right)^2;$$

$$s_2^2 = b^2 + \left(\frac{l}{2} + x\right)^2; \quad r_2^2 = b^2 + \left(\frac{l}{2} - x\right)^2.$$

Поле соленоида спадает к краям. В тех случаях, когда необходимо удлинить область однородного поля, на края соленоида наматывают дополнительные обмотки (на рис. 3.1 они показаны пунктиром).

Без специальных мер охлаждения в соленоидах удаётся получать поля 200 ÷ 400 Э. В соленоидах с водяным охлаждением обычно получают поля до нескольких тысяч эрстед. При дальнейшем увеличении поля затраты энергии становятся столь велики, что поля выше нескольких тысяч эрстед выгоднее получать другим способом — в электромагнитах.

Схема одной из конструкций электромагнита показана на рис. 3.2. Основой электромагнита являются железное ядро и сердечники, на которые одеты катушки, создающие поле. Роль железного сердечника

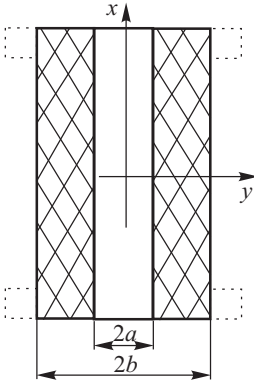


Рис. 3.1. Соленоид

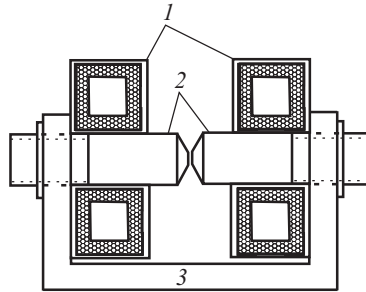


Рис. 3.2. Схема электромагнита: 1 — обмотки; 2 — сердечники; 3 — ярмо

в электромагните ясна из следующих рассуждений: магнитная восприимчивость железа весьма велика, поэтому достаточно очень небольших полей для того, чтобы создать в нём индукцию B_{Fe} до 10^4 Э.

В силу условия непрерывности нормальной составляющей индукции, в воздушном зазоре она будет такой же, как и в железе. В воздухе $B_{\text{в}} = H_{\text{в}}$. Таким образом, в воздушном зазоре достигается поле в тысячи эрстед. Источником поля в электромагните, как и в соленоиде, является магнитное поле тока в катушках; величина поля определяется интегральным соотношением Максвелла:

$$\oint H_l dl = \frac{4\pi}{c} \int_s j_n ds = \frac{4\pi}{c} Ni. \quad (3.3)$$

Однако из-за наличия железа поле на большей части l_{Fe} контура интегрирования сильно ослаблено и

$$\oint H_l dl \cong H_{\text{в}} l_{\text{в}}. \quad (3.4)$$

Если $l_{\text{в}}$ меньше размера катушек ($2l_{\text{к}}$), то мы получаем усиление поля по сравнению с полем $H_{\text{к}}$, которое можно создать в тех же катушках без железа.

Если i выражать в амперах, то поле, созданное катушками в воздушном зазоре электромагнита, даётся формулой

$$H_{\text{в}} \sim \frac{4\pi}{10} \frac{N}{l_{\text{в}}} i. \quad (3.5)$$

Поле в тех же катушках без железа

$$H_{\text{к}} = \frac{4\pi}{10} k \frac{N}{2l_{\text{к}}} i, \quad (3.6)$$

где k — коэффициент, зависящий от формы катушек. Он может быть вычислен по формуле (3.2). В практически важных случаях $0,6 < k < 0,8$. Таким образом, максимально возможный выигрыш в величине поля составляет $H_B/H_K \sim 2l_K/(kl_B)$.

Формула (3.5) справедлива до тех пор, пока поле в железе ничтожно мало по сравнению с полем в воздушном зазоре. Магнитная восприимчивость железа быстро уменьшается при индукциях $B > 10\,000$ Гс. Для повышения максимального поля в зазоре наконечники электромагнита делают коническими. Благодаря такой форме наконечников индукция в большей части сердечника сохраняется на уровне $B < 10\,000$ Гс и удаётся почти в полной мере сохранить полученное от использования железа преимущество вплоть до полей $(15 \div 20) \cdot 10^3$ Э. Правда, при этом объём железа существенно увеличивается по сравнению с объёмом, в котором создаётся поле.

При полях выше $20 \cdot 10^3$ Э индукция в зазоре становится больше индукции насыщения, что приводит к быстрому росту потребляемой мощности и снижению выигрыша, получаемого за счёт железа. В результате в большинстве мощных магнитов, применяемых в лабораториях, максимальные поля составляют $\sim 30\,000$ Э.

Подобные магниты имеют следующие типичные характеристики: при весе ярма 1 т и зазоре $l_B = 2$ см в объёме $V = 50$ см³ получаются поля $20\,000$ Э при мощности 1,5 кВт и $28\,000$ Э при мощности 8 кВт.

В магните Французской академии наук в Париже было получено поле в $70\,000$ Э. Вес ярма этого магнита ~ 8 т, а поле указанной величины создавалось в объёме $V \cong 15$ см³.

Для полей выше $40\,000$ Э преимущество, возникающее при использовании железа, незначительно и приходится опять возвращаться к соленоидам. Мощность, которую необходимо затратить для получения в соленоиде поля определённой величины, даётся формулой

$$W = A \frac{\rho a H^2}{\eta}. \quad (3.7)$$

Здесь W — джоулево тепло, выделяющееся в обмотке соленоида, Вт; ρ — удельное сопротивление, Ом/см; a — внутренний радиус соленоида, см; η — коэффициент заполнения обмотки; A — безразмерный коэффициент, зависящий от конструкции катушки (отношений $\beta = l/(2a)$ и $\alpha = b/a$; см. рис. 3.1).

Для практически интересных случаев $\beta = 2 \div 8$, $\alpha = 3 \div 6$, а величина $A = 36 \div 40$.

Расчёт по формуле (3.7) показывает, что при $a \cong 1$ см для создания поля $H = 10^5$ Э требуется мощность 10^3 кВт, а при $H = 3 \cdot 10^5$ Э $W \cong 10^4$ кВт.

В 1939 г. Биттеру удалось преодолеть трудности, связанные с охлаждением катушек [175], и получить поле в 10^5 Э в объёме, имеющем диаметр 3 см и длину 10 см, при затрате мощности в 1700 кВт. С тех пор построено несколько таких установок. Например, Международная