3.13. Парамагнетизм.

3.13.1.Магнитная восприимчивость.

Вещества, у которых магнитная восприимчивость невелика, но больше нуля $\chi > 0$, а магнитная проницаемость больше единицы: $\mu = 1 + 4\pi\chi > 1$, называются *парамагнетиками*. Явление *парамагнетизма* проявляется у веществ, атомы которых обладают собственным магнитным моментом в отсутствие магнитного поля.

В этом параграфе мы будем рассматривать лишь слабомагнитные, или не обладающие атомным магнитным порядком вещества, т.е. такие, в которых взаимодействием между магнитными моментами отдельных атомов можно пренебречь, и рассматривать только взаимодействие атомных магнитных моментов с внешним полем

В отсутствие внешнего поля в пространстве нет выделенных направлений, магнитные моменты отдельных атомов ориентированы беспорядочно, поэтому суммарный магнитный момент парамагнетика равен нулю $\sum \vec{\mathcal{M}}_a = 0$.

Во внешнем магнитном поле магнитные моменты атомов $\vec{\mathcal{M}}_a$ ориентируются преимущественно по полю $\vec{B}$, т.к. минимум энергии (устойчивое состояние) достигается при совпадении направлений векторов $\vec{\mathcal{M}}_a$ и $\vec{B}$. Это следует из выражения для энергии взаимодействия магнитного дипольного момента $\vec{\mathcal{M}}_a$ с внешним магнитным полем $\vec{B}$:

$$W = -\left(\vec{\mathcal{M}}, \vec{B}\right) = -\mathcal{M}B\cos\vartheta .$$

Таким образом, вещество намагничивается в направлении вектора индукции магнитного поля $\vec{B}$ ($\vec{J} \| \vec{B}$), т.е. магнитное поле увеличивается, что и составляет суть явления парамагнетизма:

$$\vec{B} = (1 + 4\pi\chi)\vec{H} ;$$

$$\vec{J} = \chi\vec{H} .$$

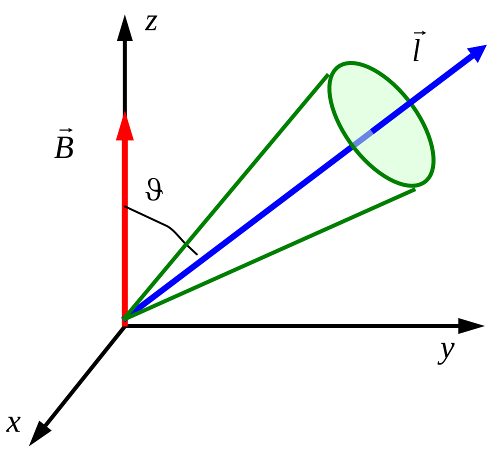

Рис. 13.1.

Полуклассическая *теория парамагнетизма* была разработана П. Ланжевеном в 1905г. Поскольку намагниченность парамагнетика обусловлена ориентацией дипольных магнитных моментов во внешнем поле, введем функцию распределения $f(\vec{l})$ (плотность вероятности) для описания распределения осей диполей по направлениям в пространстве. Величина

$$dn = nf(\vec{l})d\Omega$$

определяет среднее число диполей, оси которых лежат в пределах телесного угла $d\Omega$, в единице объема вещества. Единичный вектор $\vec{l}$ указывает направление оси элементарного телесного угла $d\Omega$. В отсутствии внешнего магнитного поля все направления дипольных моментов равновероятны, т.е. $f(\vec{l})$ имеет одинаковые значения по всем направлениям. При наличии магнитного поля в состоянии термодинамического равновесия пространственная ориентация магнитных моментов должна подчиняться распределению Больцмана, т.е.

$$f\left(\vec{l}\right) = C\,exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = C\,exp\left(\frac{\vec{\mathcal{M}}_a\vec{B}}{kT}\right) \qquad (3.13.1)$$

Если выполняется условие

$$\frac{\mathcal{M}_a B}{kT} << 1, \qquad (3.13.2)$$

то функцию $f(\vec{l})$ можно разложить в ряд. Для того, чтобы понять в каких случаях это можно сделать, сделаем численные оценки. Положим магнитный момент атома равным магнетону Бора

$\mathcal{M}_a = \mu_B \cong 9\cdot 10^{-21}$ *эрг*$/$*Гс*; внешнее магнитное поле – $B = 10^4$ *Гс* (=1*Тл*); температуру – $T = 300K$; $k = 1{,}38\cdot 10^{-16}$ *эрг*$/K$. Тогда имеем $\mathcal{M}_a \cdot B \cong 9\cdot 10^{-17}$ *эрг*; $kT \approx 4\cdot 10^{-14}$ *эрг* и условие (3.13.2) хорошо выполняется.

Другими словами, для не слишком низких температур T и не слишком больших магнитных полей B имеем $\dfrac{\mathcal{M}_a B}{kT} << 1$. Поэтому разложим функцию $f(\vec{l})$ в степенной ряд и ограничимся первыми двумя членами разложения. Предполагая, что поле $\vec{B}$ направлено вдоль оси z, получим

$$f\left(\vec{l}\right) \cong C\left(1 + \frac{\vec{\mathcal{M}}_a \vec{B}}{kT}\right) = C\left(1 + \frac{\mathcal{M}_a B \cos\vartheta}{kT}\right). \qquad (3.13.3)$$

Постоянная C определяется из условия нормировки

$$\int f(\vec{l})d\Omega = 1. \qquad (3.13.4)$$

Здесь предполагается, что интегрирование производится по всем направлениям в пространстве:

$$C\int d\Omega + C\frac{\mathcal{M}_a B}{kT}\int \cos\vartheta d\Omega = C4\pi = 1, \text{ т.е. получаем}$$

$$C = \frac{1}{4\pi}. \qquad (3.13.5)$$

Второй интеграл обращается в нуль, т.к. $\cos\vartheta$ может с равной вероятностью может иметь одинаковые по модулю положительные и отрицательные значения.

По определению $\vec{J} = n\left\langle \vec{\mathcal{M}}_i \right\rangle$, где $\left\langle \vec{\mathcal{M}}_i \right\rangle$ – средний магнитный момент частицы (атома). Очевидно, что вектор намагниченности среды $\vec{J}$ будет направлен вдоль $\vec{B}$, т.е. направлен по оси z. Если магнитный момент атома $\vec{\mathcal{M}}_a$ заключен в элементарном телесном угле $d\Omega$, т.е. он направлен вдоль вектора $\vec{l}$, то его вклад в намагниченность равен $\mathcal{M}_a \cos\vartheta$. Тогда, интегрируя по всем направлениям ($\Omega = 4\pi$), получаем

$$\vec{J} = n\left\langle \vec{\mathcal{M}}_i \right\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow J = \frac{n}{4\pi}\mathcal{M}_a \int\left(1 + \frac{\mathcal{M}_a B}{kT}Cos\vartheta\right)Cos\vartheta d\Omega = \frac{n}{4\pi}\mathcal{M}_a\left(\int Cos\vartheta d\Omega + \frac{\mathcal{M}_a B}{kT}\int Cos^2\vartheta d\Omega\right) = \qquad (3.13.6)$$

$$= \frac{n}{4\pi}\mathcal{M}_a\left(0 + \frac{\mathcal{M}_a B}{kT}\frac{4\pi}{3}\right) = \frac{n\mathcal{M}_a^2}{3kT}B$$

Таким образом, намагниченность вещества равна:

$$\vec{J} = \frac{n\mathcal{M}_a^2}{3kT}\vec{B} \qquad (3.13.7)$$

Используя соотношения $\vec{J} = \chi\vec{H}$ и $\vec{B} = \mu\vec{H} = (1 + 4\pi\chi)\vec{H}$, получаем

$$\frac{\chi}{1 + 4\pi\chi} = \frac{n\mathcal{M}_a^2}{3kT}. \qquad (3.13.8)$$

Можно учесть малость магнитной восприимчивости χ по сравнению с единицей ($\chi \sim 10^{-7} \div 10^{-4}$; $4\pi\chi << 1$), тогда получаем для *парамагнитной восприимчивости*:

$$\chi = \frac{n\mathcal{M}_a^2}{3kT} \qquad (3.13.9)$$

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры

$$\chi = \frac{C}{T} \qquad (3.13.10)$$

носит название *закона Кюри* и где введена *постоянная Кюри*:

$$C = \frac{n\mathcal{M}_a^2}{3k}$$

Эта зависимость магнитной восприимчивости от температуры была обнаружена экспериментально еще до разработки соответствующей теории в 1896г.

Закон Кюри хорошо описывает парамагнетизм газов, паров щелочных металлов, разбавленных жидких растворов парамагнитных солей и некоторых парамагнитных солей в кристаллическом состоянии. Для большинства твердых тел температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \tag{3.13.11}$$

где постоянная T_C – температура Кюри – которая также может быть получена из (3.13.8), если не пренебрегать магнитной восприимчивостью в знаменателе:

$$T_C = 4\pi C$$

Температура Кюри определяется взаимодействием магнитных моментов атомов между собой и с внутрикристаллическим полем и, таким образом, определяется свойствами вещества.

Примечание 1. *Поль Ланжевен, французский физик, 1872-1946.*
Пьер Кюри, французский физик, 1859–1906; Нобелевская премия 1903г. за исследования радиоактивности и открытие радия.
Пьер Эрнест Вейсс, французский физик, 1865–1940.

3.13.2. Намагничивание в сильных полях (или при малых температурах *T*).

Обобщение результатов на случай сильных магнитных полей или низких температур, когда условие $\frac{\mathcal{M}_a B}{kT} << 1$ не выполняется, было также выполнено П. Ланжевеном. Чтобы найти намагниченность при низких температурах необходимо учесть, что магнитный момент атома квантуется. Поэтому мы будем считать, что магнитный момент атома может принимать значения (см §3.9. формула (3.9.1)), кратные магнетону Бора $\mathcal{M}_a = m\mathcal{M}_B$ ($\mathcal{M}_B = e\hbar/2m_0c \sim 0.9\cdot 10^{-20}$ *эрг/Гс*), и рассматривать ориентации, допускаемые правилами квантования.

Для упрощения вычислений примем, что магнитный момент атома только спиновым моментом и равен одному магнетону Бора $\mathcal{M}_a = \mathcal{M}_B$. Тогда в магнитном поле возможны только две ориентации магнитного момента: вдоль и против поля (см опыт Штерна – Герлаха). При параллельной ориентации проекция магнитного момента атома на направление магнитного поля равна ($+\mathcal{M}_B$), в случае антипараллельной ориентации – ($-\mathcal{M}_B$). Этим состояниям соответствуют энергии

$$W_{\uparrow\uparrow} = -\mathcal{M}_B B \quad \text{и} \quad W_{\uparrow\downarrow} = +\mathcal{M}_B B. \tag{3.13.12}$$

Согласно распределению Больцмана числа атомов в единице объема, сориентированных по полю и против поля, будут равны $n_{\uparrow\uparrow} = Ce^x$ и $n_{\uparrow\downarrow} = Ce^{-x}$, соответственно, где $x = \mathcal{M}_B B/kT$. Нормировочная постоянная определяется из условия $n_{\uparrow\uparrow} + n_{\uparrow\downarrow} = n$, где n – концентрация атомов. Это дает

$$C\left(e^x + e^{-x}\right) = n;$$

$$C = \frac{n}{e^x + e^{-x}}. \tag{3.13.13}$$

Тогда намагничивание образца равно:

$$J = \left(n_{\uparrow\uparrow} - n_{\uparrow\downarrow}\right)\mathcal{M}_B = n\mathcal{M}_B \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = n\mathcal{M}_B th\, x. \tag{3.13.14}$$

где $th\, x$ – гиперболический тангенс.

Намагниченность образца принято описывать функцией Ланжевена $L(x)$. В рассмотренном нами случае функция Ланжевена обозначается $L_{1/2}(x)$ и равна

$$L_{1/2}(x) = th\, x\,. \qquad (3.13.15)$$

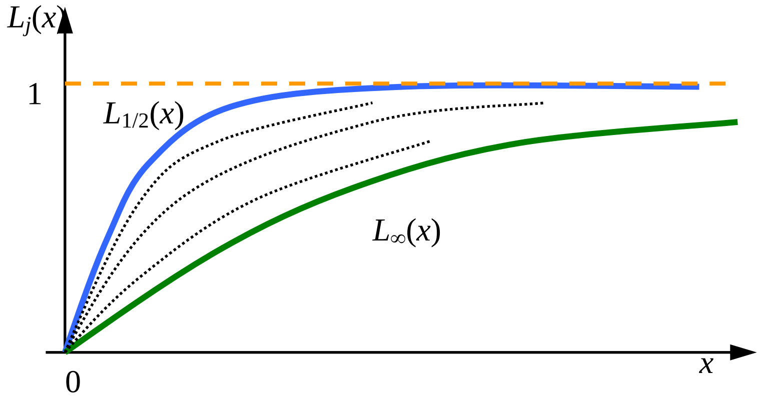

Рис. 13.2.

Индекс $1/2$ соответствует спиновому механическому моменту атома, который в единицах $\hbar$ равен $1/2$. Примерная зависимость функции Ланжевена изображена на рис. 13.2.

Если магнитный момент атома больше одного магнетона Бора, то расчет проводится по той же схеме. При этом увеличивается только число возможных ориентаций и значения проекций магнитных моментов атомов на направление магнитного поля. Во всех случаях результат записывается в виде

$$J = n\mathcal{M}_a L(x),$$

где $L(x)$ – функция Ланжевена. Для веществ, атомы которых обладают полным механическим моментом j, измеренным в единицах $\hbar$, функцию Ланжевена обозначают $L_j(x)$. При различных значениях j функция $L_j(x)$ изменяется, но общий характер зависимости сохраняется (см рис. 13.2). В классическом пределе, когда допускаются любые ориентации магнитных моментов атомов (нет квантования), функция Ланжевена обозначается $L_\infty(x)$ и равна

$$L_\infty(x) = cth\, x - \frac{1}{x}, \qquad (3.13.16)$$

где $cth\, x$ – гиперболический котангенс. При малых значениях x ($x = \mathcal{M}_a B/kT << 1$), разлагая функции Ланжевена (3.13.15) -(3.13.16) в ряд, получаем:

$$L_{1/2}(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \ldots\,, \qquad L_\infty(x) = \frac{1}{3}x + \ldots$$

Тогда для намагниченности при $j = 1/2$ имеем

а) с учетом квантования: $J = n\mathcal{M}_a \dfrac{\mathcal{M}_a B}{kT} = \dfrac{n\mathcal{M}_a^2}{kT}B$, (3.13.17)

б) без учета квантования $J = \dfrac{n\mathcal{M}_a^2}{3kT}B$, т.е. втрое меньше. (3.13.18)

Последний результат, как и следовало ожидать, совпадает с полученным при классическом рассмотрении задачи (см формулу (3.13.9)). Квантовый результат для $j = 1/2$ отличается от классического результата в 3 раза.

Тепловое движение атомов вещества недостаточно интенсивно, чтобы изменить сами магнитные моменты $\vec{\mathcal{M}}_a$, которые определяются внутренним строением атома, а может определять только их ориентацию относительно магнитного поля. Поэтому, как следует из полученного результата, магнитная восприимчивость парамагнетиков должна меняться обратно пропорционально абсолютной температуре, что согласуется с опытным законом Кюри.

В сильных полях $(x >> 1)$ обе функции $L_{1/2}(x)$ и $L_\infty(x)$ асимптотически стремятся к единице, как это видно также из рис. 13.2. Этому соответствует состояние *насыщения намагничивания* $J = n\mathcal{M}_a$, когда все магнитные моменты атомов выстраиваются параллельно магнитному полю.

<u>О механизме возникновения намагниченности</u>. В магнитном поле атом как целое совершает регулярную прецессию с ларморовской частотой вокруг направления магнитного поля (рис. 13.3). При таком движении угол между направлениями магнитного момента $\vec{\mathcal{M}}_a$ и поля $\vec{B}$ и, следовательно, проекция вектора $\vec{\mathcal{M}}_a$ на направление магнитного поля остаются неизменными. Поэтому прецессия сама по себе не

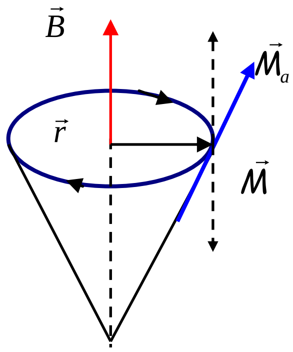

Рис. 13.3.

может привести к намагничиванию парамагнетика. *Намагничивание* (для орбитального движения – изменение наклона плоскости орбиты относительно направления магнитного поля) *возникает в результате взаимодействий атомов между собой*. Если атом получает толчок в направлении прецессионного вращения, то соответствующий момент сил вызовет дополнительную прецессию вокруг оси, перпендикулярной магнитному полю. Это приведет к увеличению угла между векторами $\vec{M}_a$ и $\vec{B}$. Толчок, полученный атомом в противоположном направлении, уменьшит этот угол. Взаимодействия первого типа будут размагничивать парамагнетик, а второго – намагничивать. В целом эффект намагничивания будет преобладающим, т.к. толчки, получаемые навстречу движению, будут в среднем сильнее толчков, получаемых "вдогонку".

Таким образом, намагничивание веществ создается и устанавливается в результате столкновений атомов между собой. Магнитное поле $\vec{B}$ только задает направление в пространстве и поддерживает намагничивание парамагнетика, но не создает его.

Парамагнетизм, создаваемый ориентацией во внешнем поле магнитных моментов атомов, не является единственным вкладом, определяющим парамагнитные свойства веществ и, прежде всего, твердых тел.

Дополнительный вклад в магнитные свойства материалов могут вносить эффекты, связанные, например, с влиянием кристаллического поля решетки на движение электронов в атоме (парамагнетизм Ван-Флека), а также обусловленные спиновыми магнитными моментами электронов проводимости (парамагнетизм В. Паули). В отличие от "ориентационного" парамагнетизма эти составляющие магнитной восприимчивости в широких пределах не зависят от температуры.