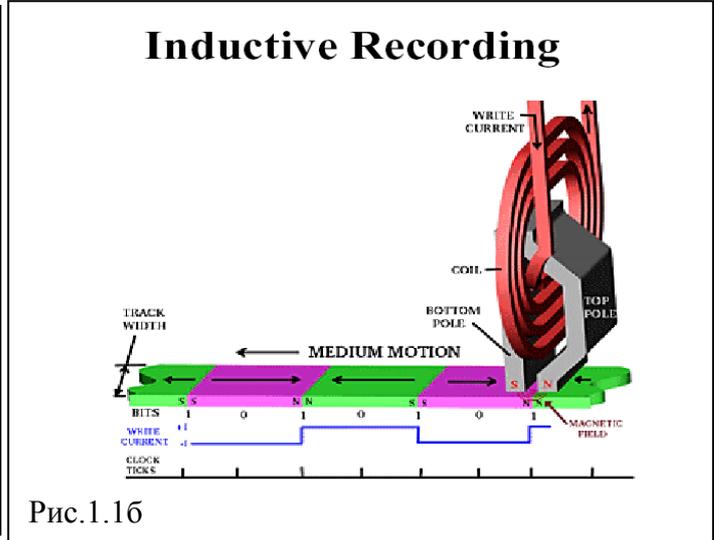
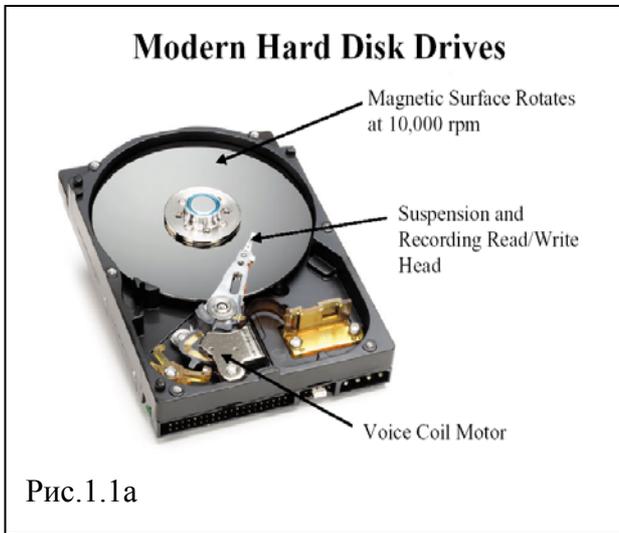


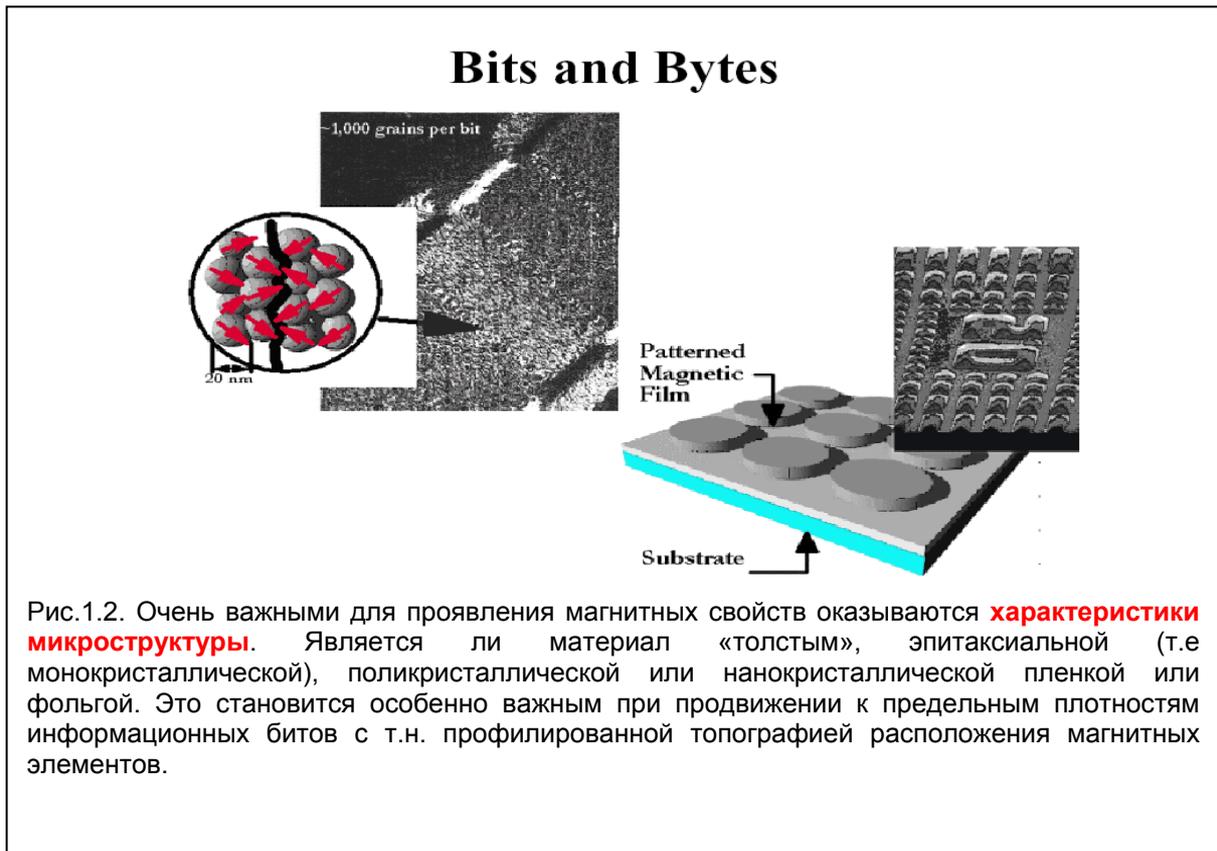
ПРЕДИСЛОВИЕ

В данном курсе мы рассмотрим основные свойства **магнитных нанокристаллических систем** и их использование в настоящее время и в видимой перспективе. Приведем лишь одну иллюстрацию использования магнитных свойств – жесткий диск персонального компьютера, рис. 1, в основе работы которого лежит магнитная запись, хранение и считывание.

Центральный вопрос данного курса - **проявления и использование магнитных свойств**



нанокристаллических систем и



наноструктур, что является одной из основных тем современного магнетизма.

Примерно половина курса будет посвящена общим вопросам магнетизма. Во второй половине курса будут обсуждаться современные вопросы по достаточно свежим публикациям и материалам конференций, которые являются предметом современных фундаментальных исследований и являются важным фактором современных и перспективных технологий.

Список основной литературы:

1. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений. Изд-во МГУ, 1985г. 336 с.
2. Вонсовский С.И. Магнетизм. М., 1971
3. Акулов Н.. Ферромагнетизм. М.-Л, 1939
4. Бозорт Р. Ферромагнетизм. Изд-во ин. литературы, М-ва, 1956, 784 с.
5. Преображенский А.А. и Бишард Е.Г., Магнитные материалы и элементы, М., 1986

I. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Введение.

Явление магнетизма получило название от свойства кусков железной руды - магнетита ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$), которые были обнаружены вблизи древнего города Магнезия.

Все вещества - изоляторы, полупроводники, металлы, - обладают магнитными свойствами. Эти вещества подразделяются на

- ферромагнитные - Fe, Co, Ni, ...,
- антиферромагнитные - Dy, Ho, Er, ... MnO, FeO, ...,
- парамагнитные - Ti, V, ...,
- диамагнитные вещества – Cu, Zn,

Магнетизм может быть понят **только** в рамках квантовой механики. В рамках классических представлений магнитный момент системы в термодинамическом равновесии должен быть равен нулю даже во внешнем магнитном поле (**теорема Бора-ван Левена**).

Магнетизм свободного атома имеет 3 главных источника:

- спин электронов,
- их орбитальный момент, и
- изменение в орбитальном моменте, индуцированном внешним магнитным полем.

Основные магнитные характеристики

Представление о магнитных зарядах (монополи Дирака) - удобная абстракция.

Силу взаимодействия двух магнитных зарядов m_1 и m_2 можно записать как

$$F = K m_1 m_2 / r^2, \quad (1.1)$$

где r - расстояние между зарядами, а K - постоянная, $K=1$ в системе СГС и $K=1/4\pi \mu_0$ в СИ, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ генри/метр (Гн м^{-1}) в СИ и $\mu_0 = 1$ в СГСМ. Напряженность магнитного поля - есть сила, действующая на единичный положительный заряд:

$$H = m_0 / r^2, \quad (1.2)$$

при этом сила, действующая на заряд m в поле H ,

$$F = mH. \quad (1.3)$$

Магнитный момент диполя определяется как $M = m l$, (1.4)

где l - вектор, связывающий точечные магнитные заряды m и $-m$.

На магнитный дипольный момент, помещенный в однородное поле H , действует **момент сил**: $L = [HM]$. (1.5)

На магнитный диполь, помещенный в неоднородное магнитное поле, действует сила $F = (\text{M}\nabla)H$. (1.6)

Для материалов вводится понятие **намагниченности** (magnetization)

$$I = M/V - \text{магнитный момент единицы объема.} \quad (1.7)$$

Коэффициент пропорциональности χ между I и H называется **магнитной восприимчивостью вещества** (magnetic susceptibility)

$$I = \chi H. \quad (1.8)$$

При нарушении линейной зависимости между I и H :

$$\chi = dI/dH. \quad (1.9)$$

В общем случае χ - тензор.

Магнитная индукция B связана с намагниченностью соотношением

$$B = H + 4\pi I; \quad (\text{СГС}) \quad (1.10a)$$

$$B = \mu_0(H + I). \quad (\text{СИ}) \quad (1.10b)$$

Коэффициент пропорциональности μ между B и H

$$B = \mu H \quad (1.11)$$

называется **магнитной проницаемостью** (permeability)

Из предыдущего следует

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \text{ (СГС)} \quad \{\mu = \mu_0(1 + \chi) \text{ (СИ)}\}. \quad (1.12)$$

Наряду с восприимчивостью и проницаемостью наиболее важными характеристиками магнитного материала являются **параметры кривой намагничивания или петли гистерезиса, такие как намагничённость в насыщении, коэрцитивная сила, поле анизотропии** и т.д.

Единицы измерений и соотношение единиц в различных системах единиц приведены в приложении П1.1. Для магнитной индукции - это **[B]** = Гс (СГС) = Тл (СИ), 1Тл = 10⁴ Гс. Максимальное поле, достигнутое в лабораторных условиях = 100 Тл, обычное поле в сверхпроводящих катушках - 10 Тл, магнитное поле Земли ~ 50 мкТл = 0.5 Гс. Типичное поле электромагнита с Fe-сердечником - ~1Тл.

Восприимчивость диамагнетиков, парамагнетиков, ферромагнетиков и ферримагнетиков.

Диамагнетики (χ в единицах 10⁻⁵): Cu = -1.0, Zn = -1.4, Au = -3.6, Hg = -3.2, H₂O = -0.9.

Парамагнетики (χ в единицах 10⁻⁵): Li = +4.4, Na = +0.62, Al = +2.2, V = +38, Pd = +79, Nd = +34, воздух (н.т.д) = +36 10⁻³.

Ферромагнетики: Fe $\chi = 1.4 \cdot 10^6$, Co $\chi \approx 10^3$, Ni $\chi \approx 10^6$, 3.5%Si+Fe $\chi = 7 \cdot 10^4$ (трансформаторное железо) и $\chi = 3.8 \cdot 10^6$ (монокристаллы).

Ферримагнетики: Fe₃O₄ $\chi = 100$, ферриты $\chi = 5000$

Дифференциальные характеристики.

Энергия магнита, имеющего магнитный момент **M**, составляющий угол θ с приложенным магнитным полем **H**, равна

$$E = -\mathbf{M}\mathbf{H} = -MH \cos \theta. \quad (1.13)$$

Намагничённость, т.е. магнитный момент единицы объема **I(H)**, при T=0

$$\mathbf{I}_0(\mathbf{H}) = 1/V \partial E_0(\mathbf{H}) / \partial \mathbf{H}, \quad (1.14)$$

где E₀(H) - энергия основного состояния при H≠0. В термодинамическом равновесии необходимо усреднить парциальные намагничённости M_n(H)

$$\mathbf{M}(\mathbf{H}, T) = \sum_n \mathbf{M}_n(\mathbf{H}) e^{-E_n/k_B T} / (\sum_n e^{-E_n/k_B T}), \quad (1.15)$$

где $\mathbf{I}_n(\mathbf{H}) = -1/V \partial E_n(\mathbf{H}) / \partial \mathbf{H}$.

Соотношение (1.15) можно также записать в виде термодинамического соотношения

$$\mathbf{I} = -1/V \partial U / \partial \mathbf{H}, \quad (1.16)$$

где U - свободная энергия системы в магнитном поле, определенная фундаментальной формулой статистической механики

$$e^{-U/k_B T} = \sum_n e^{-E_n/k_B T}. \quad (1.17)$$

Дифференциальная восприимчивость определяется как

$$\chi = \partial \mathbf{I} / \partial \mathbf{H} = -1/V \partial^2 U / \partial \mathbf{H}^2}. \quad (1.18)$$

I(H) - линейна в широком диапазоне напряженности магнитного поля. Намагничённость можно измерить, находя силу F, с которой неоднородное поле действует на образец.

$$F = -1/V \partial U / \partial x = -1/V \partial U / \partial H \partial H / \partial x = V/V \mathbf{I} \partial H / \partial x = \mathbf{I} \partial H / \partial x. \quad (1.19)$$

Магнитный момент изолированного атома.

Магнетизм свободного атома имеет 3 главных источника:

- спин электронов,
- их орбитальный момент, и
- изменение в орбитальном моменте, индуцированном внешним магнитным полем.

Магнитный момент, обусловленный классическим орбитальным движением электрона, равен

$$\mathbf{M}_l = \mathbf{n} \cdot [\text{ток}] \cdot [\text{площадь орбиты}] = \mathbf{n} \cdot [-e|\mathbf{v}| / (2\pi r)] \cdot [\pi r^2] = -(1/2) e v r \mathbf{n}, \quad (1.20)$$

где **n** – единичный вектор, нормальный к плоскости орбиты, **e** – заряд электрона, **v** – скорость его орбитального движения, **r** – радиус орбиты. В соответствии с классической механикой, **P_l = m v × r** – орбитальный угловой момент (m – масса покоя электрона). Тогда

$$\mathbf{M}_l = -(e/2m) \mathbf{P}_l \quad (\text{в СИ}), \quad (1.21a)$$

$$\mathbf{M}_l = -(e/2mc) \mathbf{P}_l \quad (\text{в СГСМ}), \quad (1.21b)$$

соотношение (1.21) показывает, что магнитный момент **M_l** и орбитальный момент **P_l** антипараллельны друг другу.

Квантовая механика дает то же соотношение, но величина орбитального углового момента дается в единицах постоянной Планка \hbar ($\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34}$ Дж с $\approx 6.6 \cdot 10^{-16}$ эВ с):

$$P_l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar = l^* \hbar, \quad (1.22)$$

где l – орбитальное квантовое число. Подставляя, (1.22) в (1.21), получаем

$$M_l = -[\mu_0 e \hbar / (2m)] l^* = -\mu_B l^* \quad \text{в СИ}, \quad (1.23a)$$

$$M_l = -[e \hbar / (2mc)] l^* = -\mu_B l^* \quad \text{в СГСМ}, \quad (1.23b)$$

где $\mu_B = e \hbar / (2m) = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \quad (\text{СИ}), \quad (1.24a)$

$$\mu_B = e \hbar / (2mc) = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} \quad (\text{СГСМ}). \quad (1.24b)$$

Аналогично (1.22), угловой момент спина

$$P_s = [s(s+1)]^{1/2} \hbar = s^* \hbar, \quad (1.25)$$

где спиновое квантовое число $s = 1/2$, так что $s^* = \sqrt{3}/2$ всегда.

Но в отличие от (1.23), *гиромагнитное отношение* в два раза больше, т.е.

$$M_s / s^* = -g_s \mu_B, \quad \text{где } g_s = 2. \quad (1.26)$$

Если действует спин-орбитальное (или l - s) взаимодействие, см. рис. 1.3, то полный угловой момент

$$\mathbf{P}_j = \mathbf{P}_l + \mathbf{P}_s. \quad (1.27)$$

Происходит электростатическое взаимодействие между орбитальным движением и спином электрона, поскольку каждое движение производит магнитное поле, влияющее на другое

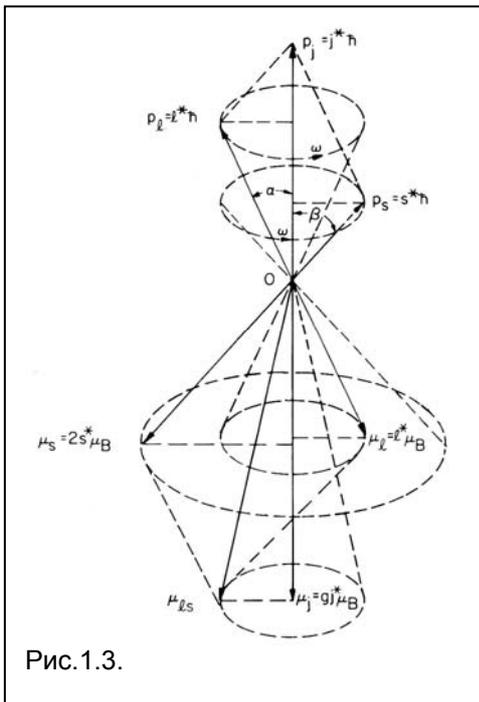


Рис.1.3.

движение. В результате и спин и орбитальный момент прецессируют с одинаковой угловой скоростью, ω , и в одном направлении вокруг общей оси, которой служит результирующий угловой момент

$$\mathbf{P}_j = [j(j+1)]^{1/2} \hbar = j^* \hbar, \quad (1.28)$$

где $j = l \pm s$.

Однако, как поясняется на рис. 1.3, полный магнитный момент

$$\mathbf{M}_j = \mathbf{M}_l + \mathbf{M}_s \quad (1.29)$$

не коллинеарен вектору \mathbf{P}_j из-за разницы в $g_l = 1$ и $g_s = 2$. Величина M_j будет определяться проекцией \mathbf{M}_j на общую ось прецессии. Тогда,

$$M_j = -j^* g_j \mu_B, \quad \text{где } j^* = j(j+1) \quad \text{и} \quad (1.30)$$

$$g_j = 1 + [l^*(l^*)^2 + (l^*)^2 + (s^*)^2] / 2(j^*)^2 \quad (1.31)$$

– т.н. фактор Ланде.

Электронная система атомов состоит из заполненных и незаполненных оболочек. Полный угловой момент, а следовательно, и полный магнитный момент замкнутой оболочки свободного атома равен нулю. Магнитный момент свободного атома, определяется **конфигурацией незаполненной электронной оболочки атома**. Представление о заполнении электронных оболочек дает таблица 1.1.

Угловые моменты и спины оболочек формируются при электростатическом взаимодействии орбитальных и спиновых моментов электронов оболочки, образующих орбитальный момент оболочки $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ (l -связь) и электростатическом взаимодействии спиновых моментов электронов

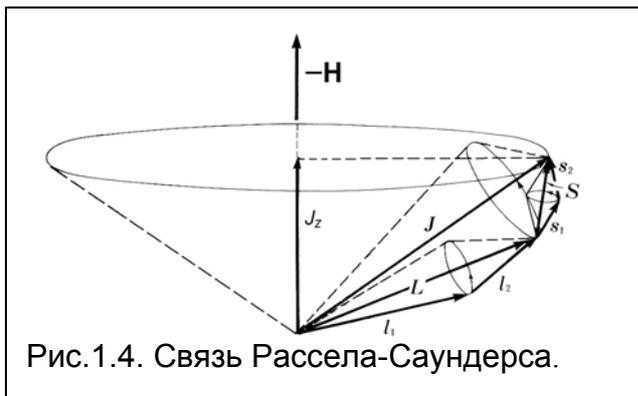


Рис.1.4. Связь Рассела-Саундерса.

оболочки, образующих спиновый момент оболочки $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ (s -связь). Далее за счет магнитостатической $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ -связи, называемой **связью Рассела-Саундерса (Russell-Saunders)** или **LS-связью**, формируется полный угловой момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Этот процесс иллюстрируется на рис. 1.4.

Магнитный момент атома в этом случае

$$M_J = -J^* g_J \mu_B, \quad \text{где } J^* = J(J+1) \quad \text{и} \quad (1.32)$$

$$g_J = 1 + [J^*(J^*)^2 + (L^*)^2 + (S^*)^2] / 2(J^*)^2 \quad (1.33)$$

фактор Ланде.

Формирование угловых и спиновых моментов происходит в соответствии с т.н. **правилами Хунда**.

Правила Хунда

Из всех возможных конфигураций электронов данной оболочки наименьшей энергией будут обладать состояния с

1. Максимальным значением полного спина S , разрешенным принципом Паули.
2. Максимальным значением орбитального углового момента L для данного S (при выполнении 1-го правила)
3. $J = |L - S|$, когда оболочка заполнена менее чем на половину и $J = L + S$, когда оболочка заполнена более чем на 1/2. Когда оболочка заполнена на 1/2 точно, то из 1-го правила следует $L = 0$, так что $J = S$.

1-е правило - следствие принципа Паули. Согласно ему параллельно ($\uparrow\uparrow$) -ориентированные электроны будут находиться на более далеком расстоянии, чем антипараллельно ($\uparrow\downarrow$) - ориентированные электроны, поэтому кулоновская энергия отталкивания электронов будет меньше.

Пример: Mn^{2+} - имеет конфигурацию $[Ar]3d^5$ ($4s^2$ -внешние электроны удалены). 5 электронов на d -оболочке, заполняют ее на 1/2. Спины могут быть $\uparrow\uparrow$ -ными, если все электроны будут на разных орбиталях с $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$. Спин будет равен $S=5/2$, $\sum m_l = 0$ и соответственно, $L = 0$, что и наблюдается экспериментально.

2-е правило - подтверждается экспериментально. 3-е правило Хунда определяется знаком спин-орбитального взаимодействия, которое снимает $(2L+1)(2S+1)$ - вырождение и в гамильтониане может быть описано членом

$$\lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}).$$

Для одиноких на орбите электронов $\lambda > 0$. Для оболочек, заполненных более чем на половину, $\lambda < 0$. За счет спин-орбитального взаимодействия при $\lambda < 0$ выгодно состояние с максимальным значением J (орбитальный момент $\uparrow\uparrow$ спиновому), при $\lambda > 0$ выгодно состояние с минимальным значением J (орбитальный момент $\uparrow\downarrow$ спиновому).

Пример: а) Ce^{3+} (церий) ($Ce=[Xe]4f^3 5d^0 6s^2 \rightarrow Ce^{3+} [Xe]4f^1$). Ce^{3+} имеет 1 электрон на f -оболочке, $l = 3$, $S = 1/2$. Поскольку f -оболочка заполнена менее чем на 1/2, значение $J = |L-S| = 3-1/2 = 5/2$.

б) Pr^{3+} [празеодим] ($Pr=[Xe]4f^3 5d^0 6s^2 \rightarrow [Xe]4f^2$). По 1-му правилу $S = 1$, по 2-му - $L = 3+2=5$. $J = |L-S| = 5-1 = 4$.

Правила Хунда иллюстрируются таблицей 1.2 на примере заполнения d -оболочки и рис. 1.5 на примере $4f$ -элементов

Таблица 1.2. Схема формирования основных состояний ионов с частично заполненными d -оболочкой, в соответствии с правилами Хунда.

d -оболочка ($l = 2$)					S	$L = \sum l_z $	J	Обозначение
n	$l_z = 2$	1	0	-1				
1	\downarrow						$3/2$	${}^2D_{3/2}$
2	\downarrow	\downarrow					2	3F_2
3	\downarrow	\downarrow	\downarrow				$3/2$	${}^4F_{3/2}$
4	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow			0	5D_0
5	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow		$5/2$	${}^6S_{5/2}$
6	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		4	5D_4
7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow		$9/2$	${}^4F_{9/2}$
8	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow		4	3F_4
9	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow		$5/2$	${}^2D_{5/2}$
10	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		0	1S_0

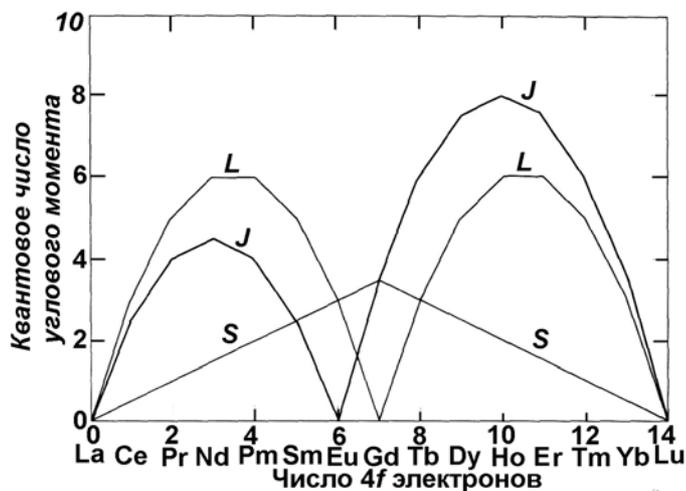


Рис.1.5. Вариация угловых моментов в лантаноидах.

Магнитные моменты атомов и молекул во внешнем магнитном поле.

Эффект расщепления энергетических уровней в магнитном поле (эффект Зеемана) наблюдается

когда поле достаточно слабо и не разрушает **LS**-связь, рис. 1.6. В противном случае, орбитальный и спиновый угловые (и магнитные) моменты прецессируют независимо вокруг направления поля (эффект Пашена-Бэка), что приводит к разрыву **LS**-связи

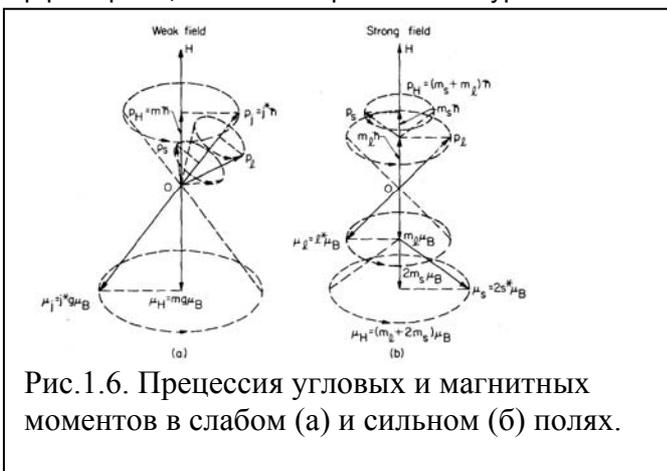


Рис.1.6. Прецессия угловых и магнитных моментов в слабом (а) и сильном (б) полях.

Гамильтониан взаимодействия атомов и молекул с магнитным полем, расщепление уровней.

В однородном магнитном поле

гамильтониан изменяется следующим образом:

1. Импульс $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + (e/c) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$. (1.34)

Векторный потенциал выбираем в виде $\mathbf{A} = -1/2 [\mathbf{r} \times \mathbf{H}]$, (1.35)

так что $\text{rot} \mathbf{A} \equiv [\nabla \times \mathbf{A}] = \mathbf{H}$ и $\text{div} \mathbf{A} \equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. (1.36)

2. В гамильтониан H должна быть включена энергия взаимодействия поля со спином

$\Delta H = g_0 \mu_B H S_z$ (где $S_z = \sum_i s_z^i$). (1.37)

Магнетон Бора $\mu_B = e\hbar/2mc = 0.927 \cdot 10^{-20}$ эрг/гс = $0.579 \cdot 10^{-8}$ эв/гс, а g_0 - электронный g-фактор

$g_0 = 2[1 + \alpha/2\pi + O(\alpha^2) + \dots] = 2.0023$; $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$

обычно полагают $g_0 \approx 2$.

В соответствии с (1.20) оператор кинетической энергии

$T = 1/2m \sum_i [\mathbf{p}_i + e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 = 1/2m \sum_i (\mathbf{p}_i - e/2c [\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}])^2$. (1.38)

Соотношение (1.24) можно представить в виде

$T = T_0 + \mu_B \mathbf{LH} + (e^2/8mc^2) H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$, (1.39)

где \mathbf{L} - суммарный орбитальный момент электронов:

$$\hbar \mathbf{L} = \sum_i [\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i]. \quad (1.40)$$

Объединяя (1.25) и (1.23), получаем, что зависимость от поля определяется следующими членами в гамильтониане:

$$\Delta H = \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \mathbf{H} + (e^2/8mc^2) \mathbf{H}^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2). \quad (1.41)$$

Изменение энергии (1.27) оказывается малым по сравнению с энергией атомных возбуждений, поэтому применима теория возмущений.

Поскольку восприимчивость $\chi \sim \partial^2 U / \partial H^2$, то необходимо учесть члены до 2-го порядка по \mathbf{H} включительно

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n; \\ \Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \{ \langle n | \Delta H | n' \rangle^2 / (E_n - E_{n'}) \}. \quad (1.42)$$

Подставляя (1.41) в (1.42) и учитывая только линейные и квадратичные члены по \mathbf{H} , получаем

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \{ \langle n | \mu_B \mathbf{H} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle^2 / (E_n - E_{n'}) \} + (e^2/8mc^2) \mathbf{H}^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle. \quad (1.43)$$

Выражение (1.43) лежит в основе теоретического описания **восприимчивости отдельных атомов, ионов и молекул**. На нем базируется также теория восприимчивости ионных и молекулярных кристаллов, т.е. тех твердых тел, которые могут быть представлены как совокупность **слабо деформированных свободных** ионов. В этих случаях восприимчивость вычисляется посредством **суммирования** вкладов отдельных ионов.

Линейный член в (1.43) почти всегда будет доминировать, даже при очень сильных полях ($\sim 10^4$ Гс), если, конечно, он не обращается в 0. В этом случае $\langle n | L_z + g_0 S_z | n \rangle \sim 1$ и тогда

$$\mu_B \mathbf{H} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle = O(\mu_B H) \sim \hbar e H / 2mc \sim \hbar \omega_c, \quad (1.44)$$

где $\omega_c = eH/2mc$ (СГС) [$\omega_c = eH/2m$ (СИ)] – т.н. циклотронная частота.

При $H \sim 10^4$ Гс эта величина $\sim 10^{-4}$ эв, что, в соответствии с ранее сказанным о малости магнитных сдвигов, значительно ниже тепловой энергии (при комнатной температуре - 25 мэВ) и, тем более, энергии возбуждения атомных уровней и энергий межзонных переходов ($> \sim$ эВ).

В третьем члене в (1.29) $\langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle$ имеет порядок типичного атомного размера, поэтому

$$(e^2/8mc^2) \mathbf{H}^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle = O[(eH/2mc)^2 m a_0^2] \approx \hbar \omega_c (\hbar \omega_c / (e^2/a_0)), \quad (1.45)$$

где $a_0 = \hbar^2/m_e^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$ см - боровский радиус.

Поскольку $e^2/a_0 \approx 27$ эв, то (1.31) меньше (1.30) в $\sim 10^5$ раз, даже в сильных полях $\sim 10^4$ Гс.

Можно показать, что второй член в (1.43) $\sum_{n' \neq n} \{ \langle n | \mu_B \mathbf{H} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle^2 / (E_n - E_{n'}) \}$ также меньше 1-го $\mu_B \mathbf{H} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle$. Их отношение - величина порядка $\hbar \omega_c / \Delta$, где $\Delta = \min |E_n - E_{n'}|$ - типичная энергия атомного возбуждения. В большинстве случаев Δ достаточно велика, чтобы отношение $\hbar \omega_c / \Delta$ можно было считать весьма малым.

II. ДИАМАГНЕТИЗМ

Ларморовский диамагнетизм атомов с полностью заполненными внутренними оболочками.

У ионов с полностью заполненными оболочками (например, F^{\dots}, Li^{\dots}) \rightarrow спин и орбитальный момент = 0. Поэтому, в основном состоянии $|0\rangle$: $\mathbf{J} |0\rangle = \mathbf{L} |0\rangle = \mathbf{S} |0\rangle = 0$. Следовательно, изменение энергии основного состояния под действием поля возникает только за счет 3-го члена в (1.43).

$$\Delta E_0 = (e^2/8mc^2) \mathbf{H}^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = e^2 \mathbf{H}^2 / (12mc^2) \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle. \quad (2.1)$$

Если при т.-д. равновесии вероятность обнаружить ион в каком-либо состоянии, отличном от основного, пренебрежимо мала (это условие выполняется практически при всех не очень высоких температурах), то восприимчивость тв. тела, состоящего из N -ионов, определяется выражением

$$\chi = -N/V \partial^2 \Delta E_0 / \partial H^2 = -e^2 / (6mc^2) N/V \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle. \quad (2.2)$$

Это **формула Ланжевена** (P. Langevin, 1905) для т.н. **ларморовского диамагнетизма**. Величины χ для некоторых атомов инертных газов и ионов щелочно-галлоидных соединений (ЩГС).

Таблица 2.1 Молярные восприимчивости атомов (в единицах 10^{-6} см³/моль) и ионов ЩГС.

He - 1.9	Li ⁺ -0.7	F ⁻ - 9.4
Ne - 7.2	Na ⁺ -6.1	Cl ⁻ -24.2
Ar - 19.4	K ⁺ -14.6	Br ⁻ -34.5
Kr - 28.	Rb ⁺ -22.0	I ⁻ -50.6
Xe - 43.	Cs ⁺ -35.1	

Диамагнетизм является **универсальным** свойством, присущим **всем** веществам. Ларморовский диамагнетизм ассоциируется со стремлением электрических зарядов экранировать внутренний объем тела от воздействия прилагаемого магнитного поля, аналогично закону Ленца (наведенный ток препятствует изменению электрического потока через контур).

В создании диамагнитного момента участвуют все электроны атома, а также свободные носители. Поэтому, матричный элемент в (2.2) нормируют на полное число электронов

$$\langle r^2 \rangle = \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle / Z_i, \quad (2.3)$$

а χ приводят, как в табл. 2.1, в молекулярных единицах.

Т.о.

$$\chi^{\text{mol}} = -Z_i N_A e^2 / (6mc^2) \langle r^2 \rangle = -0.79 Z_i 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (2.4)$$

Отсюда следует, что $\chi^{\text{mol}} \sim 10^{-5}$, т.е. $|\chi| \ll 1$, в соответствии с приводимыми ранее оценками и табл. 2.1.

На квазиклассическом языке диамагнетизм атомов и молекул описывают, используя теорему Лармора (Larmor):

в магнитном поле движение электронов вокруг ядра, в первом приближении по H, то же что и без магнитного поля, за исключением прецессии электронов с угловой (ларморовской или циклотронной) частотой ω_L .

Если средний ток электронов вокруг ядра исходно = 0, то при включении H возникает конечный ток вокруг ядра. Ток порождает магнитный момент, направленный против прикладываемого поля. Предполагается, что ларморовская частота \ll частоты исходного движения в центральном поле ядра. Ларморовская прецессия Z электронов эквивалентна току

$$i = (\text{заряд}) \cdot (\text{число оборотов в ед. времени}) = (-Ze)(1/2\pi eH/2mc) \quad (\text{СГС}). \quad (2.5)$$

Магнитный момент $M = (\text{ток}) \cdot (\text{площадь контура})$, Если радиус контура = ρ , то

$$M = -Ze^2 H / 4mc^2 \langle \rho^2 \rangle \quad (\text{СГС});$$

$$M = -Ze^2 H / 4m \langle \rho^2 \rangle \quad (\text{СИ}). \quad (2.6)$$

Поскольку величина $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2/3 (\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle) = 2/3 \langle r^2 \rangle$ и тогда диамагнитная восприимчивость единицы объема:

$$\chi = NM/H = -(NZe^2/6mc^2) \langle r^2 \rangle \quad (\text{СГС});$$

$$\chi = -\mu_0 NM/H = -(\mu_0 NZe^2/6m) \langle r^2 \rangle \quad (\text{СИ}). \quad (2.7)$$

что совпадает с (2.4).