

НОВЕЙШИЕ ТЕЧЕНИЯ
НАУЧНОЙ МЫСЛИ

2

ЭДМ. СТОНЕР

МАГНЕТИЗМ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНОТЕХНИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

НОВЕЙШИЕ ТЕЧЕНИЯ НАУЧНОЙ МЫСЛИ
2

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО - ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

С 81

Депозитарий

5061 5001

ЭДМ. СТОНЕР

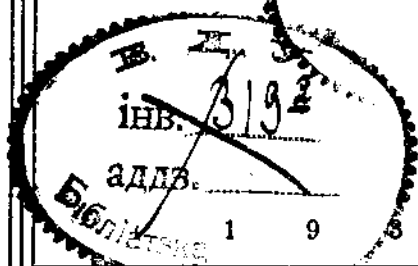
МАГНЕТИЗМ

С ПРЕДИСЛОВИЕМ
И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ПРИМЕЧАНИЯМИ АВТОРА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
К. В. ГРИГОРОВА и И. К. КИКОИНА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Я. Г. ДОРФМАНА

5087602
7/397802



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА



E.C. STONER
MAGNETISM

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

Предлагаемая книга принадлежит перу Эдмунда Сто-
нера, одного из крупнейших теоретиков магнетизма,
внесшего чрезвычайно много ценных идей в мировую науку.

Эта книга была им закончена в ноябре 1929 г. Го-
рячо отозвавшись на мое предложение о переводе ее
на русский язык, автор любезно согласился снабдить
советское издание дополнительными примечаниями, до-
водящими книгу почти до сегодняшнего дня. Таким
образом настоящий обзор представляет собою последнее
слово науки в области магнетизма. Некоторые важнейшие
факты, открытые в самое последнее время, я внес в виде
примечаний редактора.

В своем предисловии к русскому изданию автор ссы-
лается на свою превосходную, но ныне уже устаревшую
монографию „Магнетизм и строение атома“ (1926), не
переведенную на русский язык. Читателю, незнакомому
с английским или не имеющему под рукой этой моно-
графии Стонера, я могу рекомендовать на русском языке:
1) „Новые идеи в физике“, сб. 11, и 2) Б. А. Введен-
ский и Ландсберг — „Современное учение о маг-
нетизме“. Хотя обе эти книги уже значительно устарели,
тем не менее они могут служить необходимым преддве-
рием к настоящей книге Стонера, рассчитанной на
читателя, уже несколько знакомого с вопросом.

Мною написано небольшое дополнение к этой книге
по вопросу о роли электронов в ферромагнетизме.

Октябрь 1931 г.

Я. Г. Дорфман.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

Я с большим удовольствием согласился на предложение Я. Г. Дорфмана о переводе этой маленькой книжки на русский язык. Я надеюсь, что этот перевод будет полезен для тех, кто не имеет возможности ознакомиться с самой книжкой в оригинале. В этой книжке я имел целью дать краткий обзор некоторых современных воззрений на явления магнетизма, особенно в отношении магнитных свойств материалов. Общая идея, положенная в основу при выборе темы и способа изложения, указана во введении. Книга предназначена главным образом для тех, кто уже знаком с самим предметом изложения. Поэтому главное внимание уделяется новейшим представлениям и теориям.

Подробная библиография была бы здесь неуместна. Но в тех случаях, когда рассматриваются работы, сделанные в 1925 г. и позже, мне казалось полезным снабдить книгу подстрочными ссылками. Их можно рассматривать как дополнение к моей большой книге „Magnetism and Atomic Structure“ (опубликованной в 1926 г.). Ссылки на более старые труды можно найти в книгах и статьях, перечисленных особо в конце книги. Таким образом читатель имеет возможность без труда проследить более детально любой специальный вопрос.

Мне хотелось бы указать на то, что хотя я и принужден был частично использовать материал из моей

книги „Магнетизм и строение атома“, однако настоящая книжка не является просто сжатым повторением содержания первой книги. В первой книге я имел целью рассмотреть явления магнетизма с точки зрения атомной структуры. При этом было обращено соответствующее внимание как на историческое развитие вопросов магнетизма, так и на экспериментальную методику. В настоящей же книжке мне хотелось просто рассмотреть некоторые чисто магнитные проблемы в том виде, как они представляются в свете новейшего развития физики. В этом смысле настоящая книжка является самостоятельной и независимой. Но в то же время она дополняет книгу „Магнетизм и строение атома“, так как дает обзор того, что сделано после выхода последней в свет.

Для русского издания мной сделаны добавления, содержащие примечания и дальнейшие библиографические ссылки. Я. Г. Дорфман любезно согласился дополнить книгу изложением его собственных работ о термоэлектрических свойствах ферромагнитных веществ о роли электронов проводимости в ферромагнетизме.

Эта книга написана в надежде, что она будет полезна в качестве общего обзора и послужит введением в эту область для тех, кто намерен сам вести исследовательскую работу по вопросам магнетизма. Я надеюсь, что она косвенно будет полезна всем тем, чьи интересы направлены главным образом в область технологии, и что в то же время она наведет на новые точки зрения тех, чьи основные научные интересы лежат в других областях знания.

Эдмунд С. Стонер.

Физическое отделение
Университета в Лидсе (Англия).

Сентябрь 1930 г.

Глава первая.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ.

Старая и новая квантовая механика.

В старой квантовой теории строения атомов электрон рассматривался, как концентрированный заряд, движущийся по орбите около ядра, являющегося силовым центром. С этой точки зрения факт устойчивости атома показывает, что электрон, несмотря на его ускоренное движение, не может излучать непрерывно энергии, как этого требует классическая теория; не излучающее „стационарное“ состояние должно быть возможным, и Бор применил расширенное толкование первоначальной квантовой теории для определения этого „стационарного“ состояния.

Для механической системы, обладающей периодическим движением, основной постулат Бора может быть выражен уравнением

$$\oint p dq = nh. \quad (1)$$

Интеграл берется по всему периоду; p и q — сопряженные момент и координаты системы, n — целое число и h — постоянная Планка. (Для электрона, описывающего круговую орбиту, это эквивалентно утверждению, что вращательный момент равен целому числу, умноженному на $\frac{h}{2\pi}$.) При помощи этого постулата можно вы-

брать некоторые определенные орбиты, признать их „дозволенными“ и вычислить соответственные энергии. Испускание энергии в виде монохроматического излучения является результатом перехода электрона из одного стационарного состояния в другое, и второй постулат Бора дает связь между частотой излучения и изменением энергии

$$h\nu = E_1 - E_2. \quad (2)$$

На основании этих двух постулатов могут быть изучены в основных чертах свойства атомных, а также и молекулярных спектров. И в тех случаях, когда математические трудности задачи „нескольких тел“ не очень велики или их можно избежать (как, например, для спектров водорода, гелия или рентгеновских спектров), то оказывается, что вычисленные частоты спектральных линий прекрасно совпадают с данными эксперимента.

Несмотря на встречавшиеся большие трудности, успехи теории в настоящее время, повидимому, в основном оправдали концепцию о строении атома, и выводы ее достигают высокой точности.

Тем не менее эта схема в целом оказывается не лишена некоторых внутренних противоречий, не является вполне законченной и самодовлеющей. Короче говоря, атом построен из „классических“ электронов, которые ведут себя „не классически“.

Обнаружилась необходимость в новом подходе к основной квантовой проблеме, который и был дан Гейзенбергом и Шрёдингером совершенно различными путями; результаты, тем не менее, оказались одинаковыми, и как „матричное исчисление“, так и „волновую механику“ нужно рассматривать как специальный аспект новой квантовой механики.

Последняя не только дает результаты старой теории в исправленном виде и разъясняет многочисленные затруднения ее, но представляет собой совершенно самостоятельную схему, лишенную внутренних противоречий. В частности, новая концепция дает более самостоятельную символическую схему для атома, хотя трактовка атома, повидимому, почти потеряла прежнюю наглядность, и точную интерпретацию символов можно дать только в том случае, если им будут отвечать принципиально наблюдаемые величины.

Орбитальная картина атома уже потеряла свою определенность, ибо если рассматривать электрон как точечный заряд, то невозможно одновременное точное определение его координат и скорости.

Согласно принятой интерпретации, правда, мало наглядной, водородный атом рассматривается как ядро (или центр сил), окруженное как-то распределенным пространственным зарядом, или же можно сказать, что существует определенная вероятность распределения электронов внутри некоторой зоны около ядра.

Характер этого распределения в пространстве, вообще говоря, определяется квантовыми числами, так что существует близкая формальная аналогия между изложением старой и новой теории, хотя интерпретация их и различна.

Поэтому нередко бывает удобнее говорить, например, о квантовом числе, определяющем орбитальный угловой момент, хотя, конечно, слово „орбитальный“ не следует понимать слишком буквально.

Имея это в виду, мы здесь дадим формальное описание квантовых характеристик атома и, главным образом,

вывод из них экспериментально наблюдаемых магнитных свойств.

Электронные и атомные квантовые числа.

Каждый электрон в атоме может быть характеризуван двумя квантовыми числами: главным квантовым числом n и побочным квантовым числом l . Главное квантовое число — целое число, принимающее значения: 1, 2, 3, ... При данном n , l может принимать значения: 0, 1, 2, ... ($n - 1$); кроме того $l = k - 1$, где k — азимутальное квантовое число по старой теории. Значение $l = 0$ соответствует с точки зрения распределенного пространственного заряда статическому распределению заряда по шаровой симметрии, которое не дает вращающего момента, тогда как значение $l = 1, 2, 3, \dots$ соответствует „стационарному“ распределению заряда с осью симметрии, которое дает вращательный момент, равный $\frac{lh}{2\pi}$. Иначе говоря, l можно рассматривать как величину, обуславливающую наличие „орбитального“ момента в магнетонах Бора. Каждому электрону должно быть приписано еще „осевое“¹ квантовое число s , где $s = \frac{1}{2}$.

Рассмотрение мультиплетной структуры спектральных линий и построение атома путем последовательного прибавления электронов показало еще до появления новой механики, что электрону необходимо приписать некоторую „двойственность“. Трудности еще более увеличи-

¹ Иногда употребляют термин „вращательное“ квантовое число.

лись с появлением гипотезы Гоудсмита и Юленбека о существовании внутреннего осевого момента, равного $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left(\frac{1}{2} \right.$ в боровских единицах), который дает магнитный момент, равный $\frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi}$ (боровский магнетон).

Дирак¹ показал, что последнее вытекает как вполне естественное следствие из уравнения движения электрона по квантовой механике, если на него распространить релятивистское обобщение. В каждом атоме электроны, из которых он состоит, суммируют все свои действия так, что атом в целом нужно рассматривать как результирующий.

Важный принцип, относящийся к вопросу о построении атома, о котором здесь необходимо упомянуть, — это принцип Паули, состоящий в том, что в данном атоме не могут существовать два электрона с одинаковыми квантовыми числами.

В случае отсутствия „вырождения“, когда определенная ось задается направлением внешнего поля, в качестве характеристики атома могут служить следующие четыре независимых квантовых числа: n , l , m_l и m_s , где m_l и m_s представляют собой проекции l и s соответственно на направление оси.

При рассмотрении атома как целое удобно отличать квантовые числа отдельного электрона значком i . Атом имеет результирующий „орбитальный“ момент l и осевой момент s ; каждый из них является векториальной суммой (Σ_v) соответственно орбитального и осевого момента отдельных электронов:

$$l = \Sigma_v l_i; \quad s = \Sigma_v s_i = \Sigma \pm \frac{1}{2}, \quad (3)$$

¹ P. A. M. Dirac. Proc. Roy. Soc. 117, 610 (1928).

где l — существенно целое число, а s — целое или полуцелое. (Например, если имеются 2 электрона, для которых $l_i = 1$ и 2, то l может иметь значения: 3, 2, 1, а s — значения 1, 0).

Полный момент атома определяется квантовым числом j и равен геометрической сумме орбитального и осевого моментов

$$j = |l + s| \text{ вект.} \quad (4)$$

Таким образом: при $l = 2$ и $s = 1$ j может принимать значения 3, 2, 1. Вообще говоря, j принимает все значения от $(l + s)$ до $(l - s)$ через единицу. Максимальное число значений j , получающихся при данном l , равно таким образом $2s + 1$, что и дает мультиплетность r состояния l

$$r = 2s + 1. \quad (5)$$

Эта схема годна для разных типов спектроскопических термов. Большое упрощение получается еще, если считать частоту спектральной линии пропорциональной разности двух термов; классификация же термов может быть сделана на основе спектроскопических данных независимо от какой либо теории. Вышеприведенная теория дает возможность провести классификацию последовательно и связно и дает ей смысл.

Спектроскопические состояния и магнитные моменты атомов.

Рассматривая линейчатые атомные спектры в свете второго постулата Бора, приходится прийти к заключению о существовании системы энергетических уровней в атоме. Переходы электронов возможны не между всякими уровнями; возможные переходы ограничены общим правилом

отбора, которое теперь имеет прочное теоретическое обоснование. Это правило и позволяет классифицировать энергетические уровни.

В простейших случаях, например, водорода или щелочных металлов, где спектроскопические свойства должны быть приписаны одному оптическому электрону, особенности термов или уровней интерпретируются как свойство этого электрона. Термы классифицируются обозначением соответственными буквами; так имеются термы $S, P, D, F, \dots$ соответствующие значениям $k = 1, 2, 3, 4 \dots$ или $l = 0, 1, 2, 3 \dots$; переходы могут происходить только между термами, у которых k (или l) отличаются на единицу. За исключением S -уровня каждый уровень является двойным (т. е. существуют два возможных состояния атома, отличающихся друг от друга по энергии), и под-уровни отмечают значком при j . Последнее может меняться при переходе на 0 или 1.

Вышеизложенной схемой полностью объясняются характеристики термов. Если, например, имеются термы, для которых $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ (S, P, D, F -термы), то за исключением $l = 0$ каждому терму соответствуют два значения j , именно $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$, как так $s = \frac{1}{2}$.

Вообще говоря, правило отбора несколько более сложно. Для атомов, в которых состояния определяются несколькими электронами, удобнее классифицировать термы по результирующему l для всего атома в целом, и термы тогда будем обозначать через $S, P, D \dots$ при $l = 0, 1, 2 \dots$. Возможные значения для j лежат в пределах от $l + s$ до $l - s$. Максимальная мультиплетность

терма равна следовательно $2s + 1 = r$. Вообще говоря, терм поэтому может быть написан в виде rL_s . Так, например, знак $^4D_{5/2}$ относится к атому с орбитальным моментом ($l = 2$), осевым моментом ($s = \frac{3}{2}$, так как $2s + 1 = 4$) и полным моментом ($J = \frac{5}{2}$); все выражено в единицах Бора.

Значительная часть наших знаний, получаемых из спектроскопических данных, описывающих состояние атома, имеет весьма важное значение и в вопросе о магнитных свойствах. Поэтому имело смысл изложить здесь несколько формальную, для некоторых непривычную и, возможно, даже отпугивающую область спектроскопической символики.

Явление Зеемана является связующим звеном между спектроскопическими и магнитными свойствами. Как известно, спектральная линия, вообще говоря, расщепляется на компоненты, если источник света поместить в магнитное поле; расщепление при так называемом нормальном Зееман-эффекте пропорционально напряжению поля. Это расщепление можно считать следствием расщепления компонент отдельного l -уровня, который в отсутствие поля имеет одно значение энергии. Различные компоненты j -уровня могут быть обозначены магнитными квантовыми числами m , которые могут принимать значения $j, j-1, j-2, \dots, -j$; m — может быть рассматриваемо, как проекция j на направление поля.

Классический, по теореме Лармора, влияние магнитного поля на движение электрона сводится к появлению прецессии орбиты около поля, и дополнительная

частота этой прецессии равна

$$\Delta\nu = \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \quad (6)$$

где e, m_0 — заряд и масса электрона.

Из орбитальной модели можно легко показать, что изменение энергии, которое при этом получается, определяется соотношением:

$$\Delta E = m\hbar\Delta\nu,$$

где m — магнитное квантовое число, а $\Delta\nu$ — „нормальная“ Ларморовская частота. Отношение магнитного момента к механическому для внутреннего осевого момента в два раза больше, чем для орбитального момента, и если это учесть и вычисление произвести по новой механике, то получится, что

$$\Delta E = mg\hbar\Delta\nu_n \quad (7)$$

или для смещенной частоты

$$\Delta\nu = mg\Delta\nu_n. \quad (7a)$$

Здесь g = „коэффициент расщепления“, дающий отношение магнитного к механическому моменту атома. Выражение для g впервые было дано Ланде из полупырических соображений и позднее было выведено теоретически:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (8)$$

Этой формулой и правилом отбора, требующим, чтобы m менялось на 0 или 1, полностью объясняются все наблюдения над явлением Зеемана.

Обозначая через μ значение момента атома, можно



написать изменение энергии его в поле в виде $\Delta E = \mu H$. Сопоставляя это с (6) и (7), получаем

$$\mu = mg \frac{eh}{4\pi m_0 c} \quad (9)$$

Величина mg , таким образом, дает возможные значения магнитного момента атома в магнетонах Бора;

$\frac{eh}{4\pi m_0 c}$ — магнитный момент, обусловленный движением электрона по орбите с угловым моментом $\frac{h}{2\pi}$.

При изучении обыкновенных магнитных свойств атомов существенное значение имеют свойства атомов в их нормальном, невозбужденном состоянии, т. е. состоянии, при котором энергия наименьшая, которому соответствует так наз. „основной терм“ в спектроскопии.

Обыкновенные линии спектра поглощения обусловлены переходом электрона с основного терма. Величиной же, характеризующей разность энергии атома в нормальном состоянии и в состоянии, когда электрон совершенно удален из атома, является ионизационный потенциал атома. Данные об основном терме можно получить из анализа спектров; следовательно можно таким образом заранее предсказать этот терм, если только известно число и свойства электронов в атоме.

Будем маленькими буквами обозначать орбитальные свойства электронов; таким образом, например, электроны $s, p, d, f \dots$ — это электроны, для которых $l = 0, 1, 2, 3 \dots$. Принцип Паули ограничивает число электронов в данной группе с одинаковыми квантовыми числами; полное возможное число электронов в группе с одинаковыми n и l равно $2(2l+1)$, что дает для групп

s, p, d, f электронов числа 2, 6, 10, 14. (Таким образом при $l=1$ могут существовать шесть разных комбинаций орбитальных и осевых квантовых чисел, $m_l=1, 0, -1$, и $m_s=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$).

Периодические свойства атомов можно проследить по тому, как электроны размещаются в квантовых группах. Для полной или законченной группы результирующий механический и магнитный момент равен нулю, и наоборот — если атом имеет магнитный момент, то это означает, что налицо незаконченная электронная группа.

Магнитное отклонение атомных пучков.

Непосредственной проверкой спектроскопических заключений о возможных значениях магнитных моментов атомов могут служить опыты с отклонением атомных пучков в магнитном поле. Когда такие опыты в 1921 г. были начаты Герлахом и Штерном¹, теория еще не была в таком развитом состоянии, как сейчас. Сделанный из теории Дебая — Зоммерфельда вывод о пространственном квантовании, которая выражается в том, что атом с магнитным моментом может ориентироваться своей осью только в точно определенных направлениях по отношению к полю, явился весьма неожиданным.

„Дискретная ориентация“, если бы можно было ее непосредственно подтвердить, была бы одним из самых поразительных проявлений квантовой прерывности. Тот факт, что результаты опытов подтвердили предсказания, дал дальнейшие указания на то, что необходимо создать какие-то новые представления, так как это сле-

¹ *Прим. ред.* Одновременно и независимо эти же опыты были предприняты Н. Н. Семеновым и П. Л. Капицей.

лано сейчас в новой квантовой механике, где совершенно отброшено примитивное представление об атоме как о магнитном стерженьке.

Принцип самого эксперимента очень прост.¹ Исследуемый элемент нагревается печкой (рис. 1) и образующийся пучок летящих атомов, ограниченный щелями, проходит через неравномерное магнитное поле (вид клиновидного полюсного наконечника показан на рисунке в поперечном разрезе E) и попадает на пластинку, где и конденсируется. Весь прибор помещался в сосуд, который откачивался до высокого вакуума.

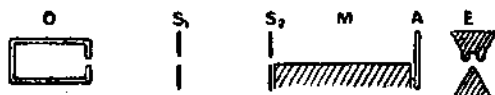


Рис. 1. Схема экспериментальной установки в опытах Штерна и Герляха. O — печь; S_1 и S_2 — щели, M — башмаки электромагнита; A — экран; E — сечение через башмаки электромагнита.

В отсутствии поля на пластинке получался след, состоящий из одной линии. При приложении поля атомы отклонялись, причем отклонение было пропорционально магнитному моменту атомов в направлении поля. Из наблюдения следа невозможно определить соответствующий магнитный момент.

¹ Общее исследование метода и наблюденных результатов, полученных до 1926 г., дано в „Magnetism and Atomic Structure“, глава IX. Подробности см. W. Gerlach и O. Stern, Ann. der Phys. 74, 673 (1924); 76, 163 (1925) и ряд более поздних работ в Zeits. für Phys., вышедших из Гамбургского института физической химии — O. Stern, F. Knapen, A. Leu, E. Wrede и J. B. Taylor.

Главная часть прибора, так сказать рабочая часть его, была очень малой. В некоторых опытах полюсные наконечники магнита имели около 5 см длины, приемная пластинка — 3 мм ширины и печка — 2 см длины. Так как наблюдаемые отклонения очень малы, все части прибора должны были быть очень хорошо сцентрированы и установлены. Для получения хороших результатов необходимо выработать соответствующую технику и тщательно обдумать все детали.

В первых опытах, которые были проделаны с серебром, атомы оседали на стеклянной пластинке; в некоторых случаях след был не виден до тех пор, пока слой атомов не утолщался путем проявления пластинки в растворе гидрохинона в азотнокислом серебре. Для разных атомов выбирались разные принимающие поверхности.

Скорость атомов зависит от температуры печки. Для атомов в равновесном состоянии имеем

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T.$$

Предварительные опыты Штерна показали, что средняя скорость атомов, проходящих через щель, была несколько больше, нежели вытекает из формулы, и в качестве хорошего приближения значение средней скорости дается формулой

$$v = \sqrt{\frac{3,5 k T}{m}}. \quad (10)$$

Пусть μ — магнитный момент атома, l — длина клина полюсного наконечника и s — отклонение. (Пластика помещалась непосредственно за полюсными наконечниками).

Так как сила, действующая на атом, равна $\mu \left(\frac{dH}{ds} \right)$, то

$$s = \frac{1}{2} \frac{\mu}{m} \left(\frac{dH}{ds} \right) \left(\frac{l}{v} \right)^2. \quad (11)$$

Это дает для грамм-атомного момента $M = \frac{R}{K} \mu$; принимая во внимание (10), получим

$$M^{-1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{s} \left(\frac{dH}{ds} \right) \frac{l^2}{3,5 RT}. \quad (12)$$

(Это выражение должно быть исправлено на изменение неоднородности $\frac{dH}{ds}$ поля вдоль пути отклоненного пучка.)

Неоднородность (градиент) был найден путем измерения H (висмутовой спиралью) и $H \frac{dH}{ds}$ (по силе, которую испытывает висмут, имеющий известную восприимчивость). Эти значения были найдены для разных расстояний от острого клина. (Типичное значение $H = 17\,500$ гаусс), $\frac{dH}{ds} = 23\,000$ гаусс/см на расстоянии 0,15 мм от клина). Температура печки T измерялась термоэлектрически или оптически.

По классической теории атомы с моментом μ_0 должны дать широкий (размытый) след, так как μ_0 может принимать любые направления относительно поля в пределах от $+s_0$ до $-s_0$, которые получаются из формулы (11) подстановкой вместо $\mu = \mu_0$. Если считать, что здесь имеет место Максвелловское распределение, след должен был иметь наибольшую интенсивность в середине. По квантовой же теории в простейшем случае (когда $\mu =$

$=mg = \pm 1$) при приложении поля след должен расщепиться на два. Это и было в точности найдено для серебра.

Магнитный момент серебра был измерен в абсолютных величинах, который оказался равным $M = 5690$ абс. единиц (для грамм-атома). Это отличается на 2% , что находится в пределах ошибок опыта от теоретического значения (5593) для магнитного момента грамм-атома, полагая момент одного атома равным одному магнетону Бора.

Для исследования остальных элементов установка могла быть „проградуирована“ по опыту с серебром. Данные относительно разных исследованных элементов теперь уже описаны и найденные значения μ можно сравнить с теоретическим значением mg .

Из элементов первой группы периодической системы были исследованы следующие элементы: H, Li, Na, K; Cu, Ag, Au. Все дали двойной след, расщепление соответствует значению магнитного момента этих атомов $\mu = +1, -1$ (в магнетонах Бора). Нормальное состояние этих атомов соответствует терму $^2S_{1/2}$, при котором $mg = +1$.

Атомы водорода были исследованы Фипсом, Тэйлором¹ и Вреде независимо друг от друга. Водородные атомы получались в длинной разрядной трубке (трубка Вуда), соответственно приспособленной, или же путем диссоциации водородных молекул, протекающих над накаливаемой проволокой. Струя, содержащая в большой пропорции атомный водород, пропусклась сквозь щель в стекле и попадала на пластинку, покрытую трех-

¹ E. Phipps and J. B. Taylor. Phys. Rev. 29, 309 (1927).

окисью молибдена. Атомы водорода восстанавливали окись и таким образом образовывался видимый след.

Атомы второй группы периодической системы имеют два s электрона, которые в нормальном 1S_0 состоянии образуют законченную группу. Для Zn, Cd и Hg было найдено, что след не отклоняется в поле.

В четвертой группе элементов два p электрона не образуют законченной группы, но полный магнитный момент исчезает в нормальном 3P_0 состоянии. Это и было подтверждено для Sn и Pb.

Таллий (атомный номер 81) в третьей группе периодической системы по аналогии с алюминием имеет один p электрон сверх законченной группы. Это дает основной терм $^2P_{1/2}$, и значение mg (из 8) получается равным $+\frac{1}{3}$, и $-\frac{1}{3}$. Прежние эксперименты и давали небольшое расщепление, и таким образом качественное согласие с теорией было доказано. Дальнейшие опыты Лё дали и количественное подтверждение этому.

Из элементов пятой группы периодической системы были исследованы Sb и Bi; у Sb было найдено, что след не отклонялся; объяснения следует искать в том, что пучок содержал слишком много молекул. Что касается Bi, то сперва ошибочно была наблюдена некоторая асимметрия между обоими расщепленными пучками. Однако Лё в своих опытах наблюдал симметричное расщепление. Спектр его еще до сих пор недостаточно полно изучен. Вероятнее всего, что он имеет основной терм $^4S_{3/2}$, который должен дать для mg значение $\pm \frac{1}{2}g$ и $\pm \frac{3}{2}g$. Условия сопряжения секторов l и s в атоме висмута довольно сложны, и теоретически можно лишь сказать, что g ле-

жит в пределах между 2 и $4/3$. Лё получил два следа, но он показал, что распределение плотности таково, что, повидимому, существуют атомы, проекции моментов которых относятся друг к другу как 1 : 3, причем следы перекрывают друг друга. Таким образом измерения дали $g = 1, 45$.

Никкель дал три ясно выраженных максимума, соответствующие $\mu = 0$ и $\pm \mu_1$, причем μ_1 несколько больше единицы и показывает, что атомы имеют более высокий момент. Это находится в согласии с спектроскопическим основным термом для никеля 3F_4 , для которого $g = \frac{5}{4}$, что дает значения $mg = \pm \frac{5}{4} (0, 1, 2, 3, 4)$.

Для железа был замечен только неотклоненный след. Принимая во внимание нечетную мультиплетность спектра железа, следовало ожидать неотклоненный след, но должны были бы получиться и все другие следы. Основной 6D_4 терм дает значения $mg = \pm \frac{3}{2} (0, 1, 2, 3, 4)$. Но большие трудности представляет очень сильное окисление следа, так что из опыта с железом не следует делать никаких заключений и не следует результаты опыта рассматривать, как некую брешь в спектроскопической теории.

Исключая Bi, Ni и Fe, опыты с отклонением пучков в магнитном поле, независимо от спектроскопической теории, но в полном согласии с ней, дали следующие значения для магнитных моментов атомов в их нормальном состоянии:

Cu, Ag, Au; H, Li, Na, K $\mu = \pm 1$

Zn, Cd, Hg; Sn, Pb $\mu = 0$

Tl $\mu = \pm \frac{1}{3}$

Может быть найдется много интересных точек зрения, относящихся к этим опытам, которые следовало бы обсуждать, но здесь возможно упомянуть только одну или две из них. Тот факт, что водород имеет момент, равный одному магнетону Бора, можно объяснить самым простым и непосредственным образом из орбитальной теории, приписав этот момент движению электрона с вращательным моментом $\frac{h}{2\pi}$ по внутренней орбите (орбите 1,1 по Бору).

Эффективная поверхность такого атома в направлении, перпендикулярном направлению приложенного поля, должна быть различной в зависимости от того, будет ли поле приложено или нет; когда поле приложено, орбита ориентируется уже в произвольном направлении, но перпендикулярно к направлению поля. Это было исследовано Фразером¹ чрезвычайно остроумным опытом, в котором он определил, есть ли изменение в относительном числе нейтральных атомов и протонов, проходивших через газ при приложении поля. В пределах 1 или 2% такого изменения не оказалось. Это показывает, что в отношении электрического заряда водородный атом сферически симметричен. Это согласуется с представлением квантовой механики об атоме, и магнитный момент для нормального водорода следует приписать внутренней оси электрона.

С точки зрения старой теории вопрос о времени, необходимом для ориентации, не получил сколько-нибудь удовлетворительного истолкования. Новый свет был пролит принципом неопределенности Гейзенберга.² Определе-

¹ R. G. J. Fraser. Proc. Roy. Soc. 114, 212 (1927).

² W. Heisenberg. Zeits. für Phys. 43, 172 (1927).

ние проекции магнитного момента сводится к определению энергии (так как $E = \mu H$). Точность, с которой это может быть сделано из опытов с магнитным отклонением пучков, зависит от ширины следа; последняя зависит от ширины щели и от длины волны, образованной летящими атомами $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Таким образом возможная ошибка заключается в определении энергии. Притом эта вероятная погрешность еще зависит от длины магнитного поля и от скорости атомов в момент времени t , когда это определение делается. Можно показать, что произведение погрешностей в определении E и t есть величина порядка h . Эта экспериментальная невозможность точного определения одновременного значения E и t аналогична невозможности точного определения одновременно значений p и q (момента и координат) для квантовой системы. E и t — сопряженные переменные, так же как и p и q ; матричная формулировка связи между этими переменными (первый постулат Бора выражается в форме $pq - qp = \frac{h}{2\pi i}$) может быть рассматриваема, как точное символическое описание принципиальной ненаблюдаемости.

Хотя принцип неопределенности не был точно установлен до появления новой квантовой теории, он сам по себе является непосредственным следствием из экспериментальных данных. В частности не имеет смысла говорить об энергии системы в данный момент или о частоте в данный момент. И магнитный момент атома имеет точный смысл только тогда, когда указываются условия, при которых он был измерен. Нет необходимости представлять себе, что при внесении атома в магнитное поле

происходит внезапное „изменение ориентаций“; теория и эксперимент определяют только вероятность распределения атомов между энергетическими состояниями, которые изменяются при прохождении атомов через магнитное поле. В случаях, имеющих важное практическое значение, можно считать, что атомы имеют магнитный момент определенной величины, определяемой из спектроскопической теории и из опытов с отклонением атомного пучка в магнитном поле.

Следует, пожалуй, еще здесь заметить, что теперь определенно доказано, что атомное ядро может иметь осевой момент, связанный с ним. Бак и Гоудсмит¹ исследовали сверхтонкую структуру линии и показали, что они могут быть интерпретированы как доказательство того, что ядро имеет вращательный момент $4 \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$.

Дальнейшие опыты позволили вычислить и величину магнитного момента. Изменение интенсивности линии полос спектра молекулярного водорода показывает, что водородное ядро протон имеет осевой момент $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$.

Хотя протон и электрон имеют одинаковый механический момент, однако магнитные моменты вероятно обратно пропорциональны их массам. Поэтому не доказано, может ли магнитный момент протона быть наблюден в опытах с отклонением пучка в магнитном поле. Если ядро Li и имеет магнитный момент, то из опытов Тэйлора вытекает, что он не превышает одной трети магнетона Бора. Магнитный момент ядра должен быть, вообще говоря, очень малым и повидимому не может, как уже

¹ E. Back and S. Goudsmit. *Zeits. für Phys.* 47, 174 (1928).

упоминалось, играть существенной роли в определении магнитных свойств вещества.

Дополнения автора к первой главе.

Наиболее общая трактовка квантовой механики, как самостоятельной, логической системы, имеется в книге Дирака.¹ Механиковолновая трактовка этого предмета дана в книге Зоммерфельда,² а также в книге Френкеля.³ Приложения матричного исчисления см. Борн и Иордан.⁴

В связи с той точкой зрения, упоминавшейся в конце главы, в тексте, что „магнитный момент ядра, вообще говоря, должен быть очень мал“, может быть указана статья Ферми.⁵ На основании данных о сверхтонком строении спектров Ферми приходит здесь к заключению, что например для Na магнитный момент ядра имеет вероятно значение $\mu_0/670$, для Cs — около $\mu_0/1460$, где μ_0 — магнетон Бора. Эти значения дают вероятно порядок величины магнитного момента ядра для элементов вообще. Поэтому момент ядра не может иметь большого влияния на магнитные свойства вещества.

¹ Dirac. Principles of Quantum Mechanic. Оксфорд, 1930.

² Sommerfeld. Atombau und Spectrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband. Брауншвейг, 1929.

³ Frenkel. Einführung in die Wellenmechanik. Берлин 1929.

⁴ Born и Jordan. Quantmechanik. Берлин, 1930.

⁵ Fermi. Zetts. für Phys. 60, 320 (1930).

Глава вторая.

ДИАМАГНЕТИЗМ.

Теория.

Ферромагнитные вещества, типичным представителем которых является железо, отличаются способностью сильно намагничиваться и некоторыми другими специальными свойствами, о которых будет речь ниже. Все остальные вещества могут быть разделены на диа- и парамагнитные. Для них намагничение, вообще говоря, пропорционально приложенному полю, причем у парамагнитных веществ намагничение направлено в ту же сторону, что и поле, для диамагнитных — в противоположную сторону.

Пусть I есть намагничение, полученное в магнитном поле H ; тогда объемная восприимчивость κ и удельная восприимчивость χ определяются как

$$\kappa = \frac{I}{H}, \quad \chi = \frac{I}{\rho H}, \quad (1)$$

где ρ — плотность вещества. Магнитный момент единицы объема равен κH , а единицы массы — χH .

Различие между диа- и парамагнитными веществами формально осуществляется приписанием отрицательной восприимчивости диамагнитным веществам и положительной восприимчивости — парамагнитным. Вскоре после того

как Фарадей открыл „универсальность“ магнетизма, Вебер предложил теорию „молекулярных токов“ для диа- и парамагнетизма. Парамагнетизм приписывался внутренним молекулярным токам, которые давали молекулам постоянный магнитный момент, а диамагнетизм — молекулярным токам, индуцированным магнитным полем. Индукционное действие, являющееся причиной возникновения магнитного момента противоположного направления поля, должно существовать независимо от того, имеет ли молекула постоянный магнитный момент или нет.

Пятьдесят лет спустя электронная теория, которая теперь получила прочную экспериментальную базу, была приложена Ланжевен¹ к диа- и парамагнетизму в его классической работе по этому вопросу. Атом рассматривается как система, состоящая из электронов, движущихся по орбитам около центра сил; эти орбитальные электроны и соответствуют молекулярным токам Вебера. Рассуждения Ланжевена не изменяются от дополнительных соображений; его результаты могут быть легко изменены в согласии с дальнейшей квантовой теорией строения атома.

Магнитный момент, образующийся благодаря движению электрона по орбите с угловым моментом p , равен $\frac{ep}{2mc}$.

(Это равно $\frac{eS}{cT}$, где S — площадь орбиты, а T — период обращения, соответственно тому как магнитный момент кругового тока равен iS).

Если магнитные моменты орбит не компенсируют друг друга, то атом имеет результирующий магнитный мо-

¹ P. Langevin. Ann. de chim. et phys. (8), 5, 70 (1905).

мент, что и дает наличие парамагнетизма. Если результирующий момент равен нулю, то имеет место чисто диамагнитный эффект. Это тот случай, который прежде всего и будет рассмотрен, хотя следует помнить, что диамагнетизм появляется независимо от того, имеет ли атом момент или нет. В тех случаях, когда атом имеет момент — как мы покажем ниже, — парамагнитный эффект значительно больше диамагнитного.

Если приложить магнитное поле к системе, состоящей из движущихся электронов в равновесии около центра сил с относительно большой массой (ядро), то по теореме Лармора можно показать, что действие поля таково, что возникает прецессия около направления поля с угловой скоростью

$$\omega = -\frac{eH}{2mc}. \quad (2)$$

(Уравнения движения электрона без поля относительно системы координат прецессирующей без поля оказываются — с точностью до членов, зависящих от H^2 — такими же, что и уравнения электрона при наличии поля, но относительно покоящейся системы координат).

Пусть μ_e — магнитный момент орбитального электрона, r — радиус орбиты, ω — угловая скорость, r_1 , ω_1 — радиус и угловая скорость проекции орбиты на плоскость, перпендикулярную направлению поля; за исключением круговой орбиты r и r_1 не равны друг другу

$$\mu_e = \frac{er}{2mc} = \frac{e\omega r^2}{2c}. \quad (3)$$

Если поле приложено:

$$\Delta\mu_e = \frac{er_1^2}{2c} [(\omega_1 + \omega) - \omega_1] = \frac{e\omega}{2c} r_1^2 = -\frac{eH}{4mc^2} r_1^2. \quad (4)$$

Для атома, содержащего N электронов,

$$\Delta\mu_{At} = -\frac{e^2 H}{4mc^2} \sum_N \overline{r_1^2}. \quad (5)$$

Если начальный момент атома мал, атомная восприимчивость χ_{At} выразится

$$\chi_{At} = \frac{\Delta\mu_{At}}{H} = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_N \overline{r_1^2}. \quad (6)$$

Для атомов, обладающих шаровой симметрией, $\sum \overline{r_1^2} = \frac{2}{3} \sum \overline{r^2}$.

Обычно удобнее оперировать с атомной восприимчивостью χ_A — произведением из удельной восприимчивости на атомный вес. Пусть Z — число атомов в грамм-атоме (число Авогадро), тогда

$$\chi_A = \chi \times A = \chi_{At} \times Z = -\frac{Ze^2}{6mc^2} \sum_N \overline{r^2}. \quad (7)$$

Подставляя численные значения, получим

$$\chi_A = -2,85 \times 10^{19} \sum_N \overline{r^2}. \quad (8)$$

Описанная теория первоначально была приложена к „одноядерным“ системам и атомам или ионам в твердых телах или растворах, до тех пор, пока их можно рассматривать как независимые. Для таких систем диамагнитная восприимчивость зависит только от размеров системы, но не от их взаимодействия, и не должна меняться с температурой. Применяя методы волновой механики, электронную систему можно рассматривать как непрерывное распределение пространственного заряда, но основные результаты остаются такими же. Для систем, которые имеют более одного центра сил, т. е. для молекул, r^2 уже

теряет свое простое значение, которое оно имело раньше.

Для атомов (8) определяют χ через площадь электронных орбит (или через площадь той области, в которой плотность пространственного заряда имеет еще заметное значение); для молекул она дает лишь верхний предел, который оказывается тем ближе к истине, чем более сферической симметрией обладает молекула.

При рассмотрении экспериментальных результатов относительной диамагнитной восприимчивости мы расположим их в порядке, соответствующем степени определенности квази-независимых атомов и молекул, образующих исследуемые тела. Ибо теория приложима непосредственно к атомам и молекулам. Результаты мы рассмотрим в связи с теорией строения атомов и молекул. Теория не может быть удовлетворительным образом непосредственно приложена к твердым телам, и рассмотрение этих последних мы отнесем к последней главе.

Экспериментальные результаты. Простые ионы и атомы.

Для определенно полярной соли, как NaCl , которая существует и в твердом виде и в растворе в форме ионов, магнитная восприимчивость может быть рассмотрена, как сумма восприимчивостей отдельных ионов. Часто более удобно находить восприимчивость из измерений растворов, только нужно ввести поправку на восприимчивость воды.

Пусть χ , χ_s , χ_w будут соответственно восприимчивости соли раствора и воды ($\chi_w = -0,72 \times 10^{-6}$) и C_s — концентрация соли. Тогда, вообще говоря,

$$\chi = C_s \chi_s + (1 - C_s) \chi_w. \quad (9)$$

Это соотношение не соблюдается вполне точно, когда состояние соли меняется с концентрацией вследствие

взаимодействия с растворителем. Для галоидных соединений, которые были исследованы, это соотношение, однако, верно для довольно большого диапазона концентраций. Если можно было бы вычислить относительные восприимчивости катионов и анионов какой-нибудь соли, то можно было бы легко найти восприимчивости целого ряда ионов из измерений различных солей и теми же анионами или катионами. Обширное исследование галоидных солей щелочных и щелочно-земельных металлов произвел Икенмейер¹ и получил значения для восприимчивости ионов указанным путем. Его результаты, представляющие серию наблюдений, полученных одним и тем же путем, мы рассмотрим специально.

Икенмейер нашел для грамм-молекулярной восприимчивости (χ_M) CsI значение — 95×10^{-6}

$$\text{CsI} \dots \chi_M = -95 \times 10^{-6}.$$

Cs^+ и I^- имеют по 54 электрона каждый и воспроизводят таким образом конфигурацию благородного газа ксенона. Эти ионы отличаются своими ядерными зарядами, которые равны 55 у Cs^+ и 53 у I^- .

Далее известно, что для электронов в одинаковых квантовых состояниях радиусы орбит меняются обратно эффективному заряду ядра. Иоос (Joos) сделал следующее приблизительное допущение: он принял, что средний квадратичный радиус сечения, а отсюда и восприимчивость иона обратно пропорциональны заряду ядра. Это приводит к следующим значениям для грамм-ионной восприимчивости ионов:

$$\text{Cs}^+ \dots \chi_A = -45,75 \times 10^{-6}$$

$$\text{I}^- \dots \chi_A = -49,25 \times 10^{-6}.$$

¹ K. Ikenmeyer, Ann. der Phys. 1, 169 (1929).

(Обозначение χ_A мы удержим как для грамм-атомной восприимчивости, так и для грамм-ионной восприимчивости).

Приняв эти значения за стандарт, можно восприимчивости других ионов определить непосредственно из восприимчивостей солей в растворах. Эти значения даны в следующей таблице, где N — число электронов в данном ионе и Z — заряд ядра.

Таблица I.

Грамм-ионная восприимчивость — $\chi_A \times 10^6$ (Икенмейер).

$N \backslash Z$	$N-1$	$N+1$	$N+2$
10	F ⁻ 13,9	Na ⁺ 10,4	Mg ⁺⁺ 4,5
18	Cl ⁻ 20,4	K ⁺ 16,9	Ca ⁺⁺ 11,0
36	Br ⁻ 34,8	Rb ⁺ 31,3	Sr ⁺⁺ 25,4
54	I ⁻ 49,3	Cs ⁺ 45,7	Ba ⁺⁺ 39,9

Эти значения нанесены на рис. 2.

Критическое обсуждение экспериментальных данных здесь неуместно, но следует пожалуй заметить, что восприимчивости ионов, данные Икенмейером, значительно отличаются от тех приблизительных значений, которые даны Иоосом; последние выведены из более старых измерений. Данные Икенмейера более правдоподобны, но цифры табл. I не следует рассматривать, как определяющие ионные константы с „спектроскопической“ точностью. Результаты показывают, что при исследовании простых электронных систем появляются поразительные закономерности в изменении восприимчивости с числом

электронов и зарядом ядра. Значения табл. I могут быть представлены уравнением

$$\chi_M \times 10^6 = c_1 N + c_2, \quad (10)$$

где c_1 (определяющее наклон кривой рис. 2) одинаково для разных групп ионов, c_2 меняется,

$c_2 = 0,80$; для галогидных ионов $c_2 = 5,9$,

для щелочных ионов $c_2 = 2,4$ и для щелочно-земельных ионов $c_2 = 3,5$

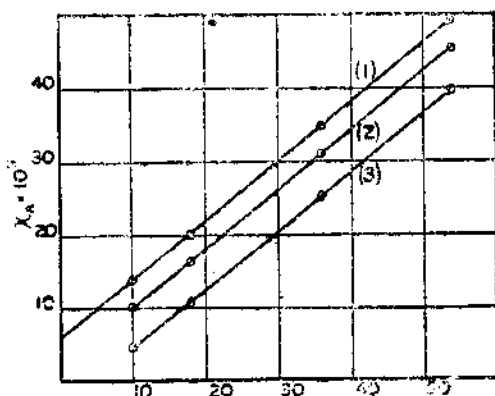


Рис. 2. Грамм - атомные восприимчивости ионов. (1) $F^- - J^-$; (2) $Na^+ - Cs^+$; (3) $Mg^{++} - Ba^{++}$.

экстраполяции делать нельзя, ибо тогда получится, что ион Be^{++} — парамагнитный. Для Li^{++} Икенмейер дает $\chi_A = 4,0 \times 10^{-6}$, но это весьма неправдоподобно).

Уравнение показывает, что средний радиус сечения приблизительно постоянен; пренебрегая константой c_2 , можем получить значение $\bar{r}^2$ из (8); получаем

$$\bar{r}^2 = \frac{0,80 \times 10^{-6}}{2,85 \times 10^{10}} (= 0,53 \times 10^{-8})^2.$$

Это хорошо совпадает по порядку величины с радиусом наименьшей орбиты водорода по теории Бора, который равен $0,532 \times 10^{-8}$ см.

Несколько лет тому назад данные для восприимчивости ионов и благородных газов были еще очень ненадежны. Для гелия было найдено значение $\chi_A = 46 \times 10^{-6}$, и косвенным путем для аргона $\chi_A = -246 \times 10^{-6}$. Иоос тогда (1923) обратил внимание на то, что эти значения совершенно несовместимы с основными представлениями о строении атома и что значения восприимчивости благородных газов должны лежать между значениями восприимчивости смежных с ним положительного и отрицательного ионов, имеющих такое же число электронов.

В следующей таблице даны числа для ионных восприимчивостей; первое число в каждом случае — данные Икенмейера, второе — выведенные Иоосом из измерений Кенигсбергера и других.

Таблица II.

Восприимчивости ионов, имеющих одинаковое с благородным газом число электронов — $\chi_A \times 10^6$.

$N \backslash Z$		$N + 1$		$N - 1$	
He	2	Li	4,0 1,3		
Ne	10	Na	10,4 6,8	F	13,9 10,8
A	18	K	16,9 15,5	Cl	20,4 19,5

При той же электронной конфигурации размер, а отсюда и восприимчивость должны уменьшаться с увели-

чением заряда ядра. Таким образом восприимчивость А должна быть больше восприимчивости K^+ и меньше восприимчивости Cl^- . Хотя разница в экспериментальных данных для восприимчивостей ионов и не дает возможности точной оценки восприимчивости для благородных газов, но ясно, что следует ожидать совпадения по порядку величины, а расхождения, которые имеются, слишком велики.

Поэтому Уиллс и Гектор предприняли технически крайне искусный опыт по определению восприимчивости благородных газов при помощи очень остроумной манометрической установки, в которой газ мог быть „магнитно“ уравновешен над слабо-магнитным раствором. Давление газа бралось в несколько атмосфер, так что измеряемая объемная восприимчивость увеличивалась. Были приняты специальные предосторожности, чтобы обеспечить чистоту вещества. Получились следующие результаты:

Таблица III.

Восприимчивости благородных газов — $\chi_A \times 10^6$ (Уиллс и Гектор).

2 He	1,88
10 Ne	6,66
18 A	18,13

Эти числа хорошо согласуются с тем, что можно было ожидать из восприимчивости ионов, и показывают, что благородные газы не ведут себя аномально.

Это же показывает, что данные Икенмейера для Li^+ и Na^+ слишком велики.

Обсуждение. Из орбитальной теории вытекает, что

средние значения r^2 для n, k орбиты около ядра с эффективным зарядом Z дается формулой

$$\bar{r^2} = a_0^2 \frac{n^2}{Z^2} \left(\frac{5}{2} n^2 - \frac{3}{2} k^2 \right),$$

где $a_0 = 0,532 \times 10^{-8}$ — радиус внутренней орбиты (1, 1) водорода.

Это дает для величины участия орбиты в грамм-атомной восприимчивости

$$\begin{aligned} \chi &= -2,85 \times 10^{10} \bar{r^2} = \\ &= -0,81 \times 10^{-6} \frac{n^2}{Z^2} \left(\frac{5}{2} n^2 - \frac{3}{2} k^2 \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Атомы и ионы тогда диамагнитны, если результирующий орбитальный и осевой моменты электронов равны нулю или, вообще говоря, тогда, когда они находятся в 1S_0 состоянии, как это имело место для ионов и атомов, о которых шла речь выше. Если вычислить эффективный заряд ядра из этого выражения для гелия, имеющего два электрона, по наблюдаемой восприимчивости ($-1,88 \times 10^{-6}$), то получается значение 0,93, что, разумеется, слишком мало. Иначе говоря, восприимчивость, вычисленная при помощи правильного значения для эффективного заряда ядра, получающегося из ионизационного потенциала (около 1,7 для Z), оказывается значительно меньше наблюдаемой. Для более сложных атомов можно дать только весьма грубую оценку величины $\Sigma \bar{r^2}$ из спектроскопических данных; во всяком случае можно сказать, что наблюдаемые восприимчивости по порядку величины сходятся с оцененными.

Выражения, соответствующие (11), были вычислены

Фан-Флеку¹ и Паулингом² из волновой механики и получены следующие результаты для грамм-атомной восприимчивости

$$\chi_A = -0,81 \times 10^{-6} \Sigma \frac{n^2}{Z^2} \left[\frac{5}{2} n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2} \right]. \quad (12)$$

В этом выражении l — орбитальное квантовое число — равно $k - 1$. Суммирование производится для всех электронов в атоме. Для $(n1, 10)$ водородной орбиты это дает в три раза большую величину, нежели старое выражение. Эффективный заряд ядра для He, вычисленный из восприимчивости, получается равным 1,607, что довольно удовлетворительно.

Приняв точку зрения о „распределенном заряде“, Паулинг прикинул константу экранирования, а отсюда эффективный заряд ядра для разных групп электронов в атомах, и при помощи (12) вычислил диамагнитную восприимчивость для случая конфигурации благородного газа. Вычисленные значения прекрасно сходятся с наблюдаемыми, за исключением ионов, имеющих большое число электронов, для которых вычисленные значения оказались слишком большими.

Вычисления Паулинга неизбежно содержат некоторые грубые приближения.

Для сферически симметричных атомов Хартри³ придумал новый специальный метод, при помощи которого распределение заряда, удовлетворяющее уравнению Шредингера, может быть достигнуто гораздо более точно.

¹ T. H. Van Vleck. Proc. Nat. Acad. Sc. 12, 662 (1926). Phys. Rev., 31, 587 (1928).

² L. Pauling. Proc. Roy. Soc. 114, 181 (1927).

³ D. R. Hartree. Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).

Для многих ионов и атомов он дал таблицы и кривые, показывающие, что заряд на единицу радиального расстояния (т. е. в сферической оболочке единицы толщины) есть функция расстояния от ядра.

Можно вычислить диамагнитные восприимчивости, соответствующие Хартриевскому „распределению зарядов“, очень простым путем.¹ Пусть $\frac{dN}{dr}$ — заряд электронных единиц на единицу радиального расстояния. Полный заряд $\int_0^{\infty} \left(\frac{dN}{dr} \right) dr$ должен быть равен числу электронов в ионе. Для диамагнитной восприимчивости получаем

$$\chi_A = -2,85 \times 10^{10} \int_0^{\infty} r^2 \frac{dN}{dr} dr \quad (13)$$

Этот интеграл более удобно вычисляется графически: из кривой зависимости $\frac{dN}{dr}$ от r можно построить кривую зависимости $r^2 \frac{dN}{dr}$ от r , площадь которой и даст нужный нам интеграл.

Кривые для гелия показаны на рис. 3.

Удобнее выражать расстояния в атомных единицах ($0,532 \times 10^{-8}$ см). В этих единицах для r получаем для восприимчивости следующее выражение:

$$\begin{aligned} \chi_A &= -2,85 \times 10^{10} \times (0,532 \times 10^{-8})^3 \int_0^{\infty} r^2 \frac{dN}{dr} dr \\ &= -\chi_A \times 10^6 = 0,8066 \times \text{площадь}. \end{aligned} \quad (13a)$$

¹ E. C. Stoner, Proc. Leeds Phil. Soc. 1, 484 (1929).

Для гелия это дает $\chi_A = -1,90 \times 10^{-6}$ — значение, весьма близкое к наблюдаемому. В следующей таблице даны дальнейшие наблюдаемые и вычисленные значения.

Таблица IV.

Вычисленные и наблюдаемые восприимчивости — $\chi_A \times 10^6$.

	Вычисленные		Наблюдаемые
	из распределен. Хартри	Паулинг	
He	1,90	1,54	1,88
Na ⁺	5,47	4,2	10,4, 6,8 (Ne 6,7)
Rb ⁺	30,12	35	31,3
Cl ⁻	40,39	29	20,4, 19,5 (A 18,1)

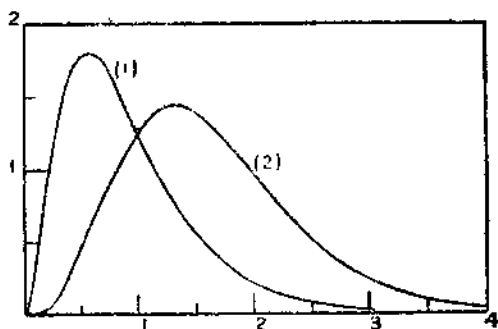


Рис. 3. (1) Радиальное распределение электронного заряда у гелия. $\frac{dN}{dr}$; (2) $r^3 \frac{dN}{dr}$; r измерено в единицах минимального атомного радиуса ($0,532 \times 10^{-8}$ см).

Для Na⁺ и Rb⁺ так же, как и для He, значения, вычисленные из распределения Хартри, хорошо согла-

суются с наблюдаемыми. (Восприимчивость Na^+ должна быть несколько меньше, чем у Ne , и наблюдаемое значение для Ne вероятно более точно, чем для Na^+). Однако, для Cl вычисленное значение значительно больше. Это может быть обусловлено сравнительно небольшой погрешностью в распределении заряда для большого r . Хартри утверждает, что значения становятся мало достоверными при $r > 0,532 \times 10^{-8}$, причем затруднения вызываются зарядом иона. Наличие множителя r^2 в формуле для восприимчивости особенно усиливает всякую ошибку. Полученные результаты свидетельствуют, что плотность заряда преувеличена для $r > 1,5 \times 10^{-8}$ см.

Исследование кривых рассеяния рентгеновых лучей также показывает, что это распределение требует некоторого изменения. Вычисления, однако, сделаны для свободных ионов, и, может быть, разные „граничные условия“ для иона в растворе или в кристалле достаточны для того, чтобы считать эти изменения необходимыми.

Резюмируя, можно сказать, что наблюдаемые значения для диамагнитных восприимчивостей ионов в общем хорошо согласуются с теорией атома. При помощи метода Хартри можно вывести приблизительное распределение заряда в сферически симметричных атомах и ионах и отсюда получить теоретические значения для восприимчивости. Поэтому точное определение восприимчивости ионов может служить превосходным контролем степени точности вычисленных распределений заряда особенно для внешней части ионов, и магнитные данные могут дополнить таким образом результаты исследования рассеяния рентгеновых лучей. Можно ожидать, что дальнейшие работы дадут более точные сведения о различии

между распределением в свободных ионах и в ионах, находящихся в кристалле.

Молекулы.

Теория диамагнетизма, в том виде, как она была изложена, приложима строго, как уже было установлено, только к системам, имеющим центр симметрии. Однако, для молекул, результирующий магнитный момент которых равен нулю, можно еще применить уравнение (8); если молекула приближается к сферической симметрии, то она дает высший предел для восприимчивости. Вообще говоря, восприимчивость молекулы может быть рассмотрена, как сумма восприимчивости электронных систем, связанных с каждым ядром, или как сумма атомных восприимчивостей, измененных соответственно тому способу, каким атомы соединяются, образуя молекулу. Таким образом численные значения восприимчивости дают грубые указания о размерах молекулы, т. е. области, внутри которой плотность пространственного заряда имеет заметную величину.

Для изучения свойств заведомо свободных молекул необходимо произвести измерения над газами. Объемная восприимчивость газов пропорциональна давлению; молекулярная восприимчивость постоянна. Некоторые экспериментальные данные показали, что при низких давлениях объемная восприимчивость в три раза меньше той, которая должна была быть при линейной связи с давлением, но теперь доказано, что это обусловлено вторичными экспериментальными явлениями. Вайдьянатхан¹ показал, что, вообще говоря, хотя и не всегда, измерения вос-

¹ V. I. Vaidyanathan. Phys. Rev. 30, 512 (1927).

примчивости вещества в жидком и газообразном состоянии приводят приблизительно к тем же значениям молекулярной восприимчивости.

В следующей таблице приведены восприимчивости нескольких простейших молекул; измерения над жидкостями произведены Паскалем, а над газами Сонэ, Уиллсом и Гектором и Вайдиянатханом. Здесь также даны числа электронов в молекуле.

Таблица V.
Грамм-молекулярные восприимчивости. — $\chi_M \times 10^6$.

N	В газообразном виде		N	В жидкости
3	H ₂	3,9	10	NH ₃ 19
14	N ₂	7,4	26	C ₂ N ₂ 22,5
22	CO ₂	18,7	26	CH ₃ Cl 33,5
42	C ₆ H ₆	83	32	SO ₂ 19
			34	Cl ₂ 41,5
			42	C ₆ H ₆ 56

Значения для бензола могут служить примером, где существует разница между восприимчивостями жидкости и газа; но они были получены разными наблюдателями, поэтому были бы весьма полезны более точные данные и более широкий материал. Пока же преждевременно обсуждать возможный смысл этой разницы. Что касается более правдоподобных значений, то можно привести несколько пунктов, имеющих интерес.

В H₂ осевые моменты обоих электронов нейтрализуют друг друга. И диамагнитная восприимчивость должна быть несколько меньше, чем для двух атомов водорода,

так как эффективный заряд ядра больше. По старой квантовой теории восприимчивость атома $H - \chi_A \times 10^6$ равна 0,81, по новой — 2,43 (см. равенства 11 и 12). Наблюдаемое значение для молекулы водорода таким образом не укладывается в старую орбитальную модель. В модели Гейтлера и Лондона, где орбиты замещены пространственной плотностью заряда, оказывается, что заряд распределен по эллипсоиду, заключающему в себе оба ядра. Представляя молекулу как псевдо-атом, можно из восприимчивости вывести значение для эффективного заряда, которое получается 1,11 — подходящая величина.

Сравнив табл. V с табл. III (для благородных газов), можно видеть, что восприимчивость N_2 только немного больше, нежели для Ne, в подтверждение идеи Лэнгмюра о том, что N_2 построен подобно благородному газу; или, если говорить об электронах, N_2 ведет себя, как псевдо-атом с одним центром сил. Cl_2 , с другой стороны, имеет восприимчивость большую, чем двойная восприимчивость A. Распределение пространственного заряда приближается к тому, которое должно было бы получиться при соединении аргонообразных распределений. Рассмотрение этих и других молекул показывает, что совершенно бесполезно искать простых общих соотношений между восприимчивостями и числом электронов и атомов в молекулах; но диамагнитная восприимчивость имеет значение, ее указания о молекулярных размерах могут быть интерпретированы, как некоторые указания на химические свойства молекулы.

В некоторых случаях, несомненно, можно найти также простые соотношения; для молекул, образующих электронные изомеры, напр. Бхатнагари др. показали, что

диамагнитные восприимчивости очень просто связаны с эффективными радиусами молекул, вычисленными из радиусов атомов (по данным кристаллической структуры) в предположении плотной упаковки их в кристаллах. Эти соотношения, однако, повидимому, не имеют сколько нибудь глубокого смысла.

Влияние химических соединений на магнитные свойства были изучены Паскалем,¹ который делал многочисленные измерения, главным образом, над органическими жидкостями. Он пришел к заключению, что молекулярная восприимчивость χ_M может быть выражена, как сумма атомных восприимчивостей χ_A с поправкой λ , зависящей от природы химических связей между атомами.

$$\chi_M = \Sigma \chi_A \times \lambda.$$

Значения, полученные для восприимчивостей атомов и групп и для поправочного члена, подставленные в (14), дают наблюдаемые молекулярные восприимчивости с точностью до 1 или 2%. Следующие таблицы дают примеры найденных значений.

Таблица VIa.
Восприимчивости. — $\chi_A \times 10^6$.

H	3,0	F	11,5
C	6,2	Cl	20
N	5,6	Br	31
O	4,6	SO ₄ '	37
Na	4	NO ₂	18
K	11	H ₂ O	13

¹ P. Pascal. Ann. de chim. et phys. 1908 — 13 и другие работы в Comptes Rendus.

Таблица VIb.
Поправочный член $\lambda \times 10^6$.

Бензол	— 1,5
Этилен	+ 5,7
Диэтилен	+ 11,0
Ацетилен	+ 0,8

Постоянная поправка иногда положительна. Для этилена это может быть принято за доказательство того, что „двойная связь“ дает парамагнетизм, но ее реальный смысл становится ясным при рассмотрении отдельных групп.

$$\begin{array}{lcl}
 & -\chi_A \times 10^6. & \\
 -\text{CH}_2-\text{CH}_2- & (2 \times 6,2) + (4 \times 3,0) & = 24,4 \\
 -\text{CH}=\text{CH}- & (2 \times 6,2) + (2 \times 3,0) - 5,7 & = 12,7 \\
 -\text{C}\equiv\text{C}- & (2 \times 6,2) & - 0,8 = 11,6
 \end{array}$$

Согласно высказанным взглядам, восприимчивости дают указания на то, что существует распределенный пространственный заряд. Малую восприимчивость этилена сравнительно с группой этана следует поэтому приписать концентрации электронного заряда, но не парамагнитному действию двойной связи. В группе этана каждый атом углерода может быть рассматриваем, как центр распределения электронов типа „замкнутой конфигурации“, тогда как в этилене и ацетилене оба атома углерода являются как бы одним центром для обеих частей заряда электронов.

(По представлениям Лэнгмюира этан состоит из двух кубов, этилен и ацетилен из одного). Остальные особенности могут быть объяснены таким же путем. Вообще

говоря, измерения диамагнитных восприимчивостей показывают, что в структуре молекул, которая дается химическими формулами, двойные и многократные связи образуют области, в которых соединены вместе два или большее число ядер, где поэтому электронный заряд более сконцентрирован. (По представлениям орбитальной теории, электронные орбиты в каждой области уменьшаются по размерам и таким образом уменьшают свою роль в восприимчивости).

Повидимому, измерения диамагнитной восприимчивости часто могут дать ценные сведения о строении молекул и о природе химических соединений.

Дополнения автора ко второй главе.

Простые ионы и атомы. Гокарм¹ в последнее время были точно определены восприимчивости HCl, NaCl, KCl как в твердом состоянии, так и в растворах. Были измерены также восприимчивости и других галогенидов. Точность измерений достигала 0,1% для растворов и 0,3% для солей. Помимо этого, восприимчивости HCl, HBr, HI были довольно хорошо измерены Рейхенедером.² Для HCl Гокарм дает значение — $\chi \times 10^6 = 22,0$, Рейхенедер 21,9. При рассмотрении этих результатов Вейсс³ пришел к выводу, что хотя ион H⁺ (протон) и не принимает непосредственного участия в диамагнетизме, но он меняет слегка восприимчивость растворителя, т. е. воды. Вейсс сравнил разницу в преломляющей способности солей в твердом состоянии в рас-

¹ R. Hocart. Comptes Rendus 188, 1151 (1929).

² K. Reicheneder. Ann. der Phys. 3, 58 (1923).

³ P. Weiss. Comptes Rendus. 190, 95 (1930); Journ. de phys., 1, 183 (1930).

творе с соответствующей разницей в восприимчивости. Из этого сравнения было установлено слабое влияние водородных ионов на воду, которое заключается в том, что вода обнаруживает слабый, исчезающий парамагнетизм. Вейсс приводит значения восприимчивости свободных ионов, полученные на основании измерений Гокара, а также из измерений Рейхенедера.

Грамм-ионная восприимчивость. — $\chi \times 10^6$.

Cl ⁻	23,1	23,0	Na ⁺	8,2	Mg ²⁺	5,1
Br ⁻	33,9	33,6	K ⁺	16,5	Ca ⁺⁺	10,6
I ⁻	49,5	51,3			Sr ⁺⁺	18,9

Эти результаты можно рассматривать, как наиболее точные, стандартные данные для восприимчивости ионов. Далее, необходимо отметить следующее: за исключением гелия, для которого экспериментальные данные, как это отмечено в тексте, согласуются с вычисленными теоретически, для остальных веществ имеется расхождение между данными эксперимента и теории. Теоретически диамагнетизм вычислялся на основании пространственного распределения зарядов, данного Хартри. Это распределение происходит вероятно как от приближенности самого метода Хартри, так и от того, что вычисленная восприимчивость очень чувствительна к распределению зарядов в случае сравнительно больших расстояний электронов от ядра, т. е. в том случае, когда теория как раз наименее точна. Позднейшее развитие квантовой механики указало природу необходимых исправлений, и в настоящее время появились наиболее точные необходимые вычисления как Хартри, так и других исследователей в этой области.

В отношении наиболее поздних данных о диамагнетизме можно указать обстоятельное исследование Фаркарсона и Грэя.¹ Ими были измерены восприимчивости большого числа веществ, тщательно очищенных, начиная от простых галоидов и до сложных органических молекул.

Молекулы. Общее выражение для восприимчивости атома или молекулы содержит диамагнитный и парамагнитный члены. Если результирующий осевой и угловой момент равны нулю, то остается только диамагнитный член [см. ур. (7) гл. II], который и должен войти в рассмотрение в случае, если идет речь об атомах или ионах; для молекул же это выражение даст лишь верхний предел восприимчивости. Квантово-механический расчет χ^2 для молекулы H_2 был проделан Уэнгом,² который получил значение для молекулярной восприимчивости $\chi_M = -4,71 \times 10^{-6}$. В неоднoатомных молекулах, равно как и в случае, когда результирующий угловой момент электронов и ядра равен нулю, должна иметь место непрерывная передача механического момента между электронами и ядром. Средний угловой момент электронов обращается в нуль, но квадрат момента будет отличен от нуля.

Это приводит к наличию небольшого парамагнитного эффекта, величину которого рассчитали Фан Флек и Фрэнк.³ Это дает возможность исправить значение, вычисленное Вангом, и окончательно вычисленная восприимчивость молекулы H_2 составит $\chi_M = 4,20 \times 10^{-6}$,

¹ F. W. Gray and J. Farqhaarson. Phil. Mag. 10, 191 (1930).

² S. C. Wang. Proc. Nat. Acad. Sc. 13, 798 (1927).

³ J. H. Van Vleck and Amelia Frank. Proc. Nat. Acad. Sc. 15, 539 (1929).

что сравнимо с экспериментально измеренной величиной $\chi_m = 3,94 \times 10^{-6}$ (Уиллс и Гектор), $3,99 \times 10^{-6}$ (Сонэ) и $5,1 \times 10^{-6}$ (Лерер).

Строгая кванто-механическая трактовка магнитной восприимчивости была дана Фан Флеком,¹ и его книга по этому вопросу должна скоро появиться в печати.

Недавно были сделаны некоторые весьма тщательные исследования восприимчивости органических монокристаллов. Оказалось, что некоторые из них обладают магнитной анизотропией. Так, например, для нафталина, измеренного Бхагавантамом², значение восприимчивости по оси *b* оказалось равным 71×10^{-6} , вдоль оси *c* — 39×10^{-6} и в направлении, перпендикулярном к этим осям, — 159×10^{-6} . Такие исследования обещают дать ценные указания к вопросу о молекулярности строения кристаллов. Следует также упомянуть об исследованиях мезоморфных и нематических веществ (так называемых жидких кристаллов), восприимчивость которых иногда довольно заметно меняется с температурой³.

В качестве общего обзора вопроса о диамагнетизме и строении молекул можно рекомендовать недавний доклад Рамана.⁴

¹ J. H. Van Vleck. Phys. Rev. 29, 729 (1927); 30, 31 (1927); 31, 587 (1928).

² S. Bhagavantam. Proc. Roy. Soc. 124, 545 (1929).

³ C. Foëx. Journ. de Phys. 10, 421 (1929).

⁴ C. V. Raman. Proc. Phys. Soc. Lond. 42, 309 (1930).

Глава третья.

ПАРАМАГНЕТИЗМ.

Теория.

Теория Ланжевена. В обширном исследовании Кюри измерил восприимчивости большого ряда веществ при разных температурах (1895). Он нашел, что если удельная восприимчивость большинства диамагнитных тел очень мало меняется с температурой, то парамагнитные вещества уменьшают свою восприимчивость с увеличением температуры. У кислорода удельная восприимчивость обратно пропорциональна абсолютной температуре:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (1)$$

Этому закону, закону Кюри, приблизительно подчиняются и парамагнитные растворы. Ланжевен первый дал удовлетворительное теоретическое объяснение большинству экспериментальных результатов. Его трактовка парамагнетизма в основном сохранилась до сих пор, хотя и была изменена в свете дальнейшего развития теории атома. Теория Ланжевена приложима, в сущности, к газу, молекулы которого имеют постоянный магнитный момент, обусловленный вращающимися электронами. И при при-

ложении поля молекулы стремятся вместе со своими магнитными осями ориентироваться по направлению поля. Этому стремлению противодействует тепловое движение, в частности вращение молекул, и наступает равновесное распределение осей по отношению к полю, точно такое же, как равновесное распределение плотности в столбе газа, находящемся в поле тяготения. Если известно это равновесное распределение, то можно вывести отсюда и выражение для восприимчивости.

Пусть μ — молекулярный магнитный момент (предполагается, что он одинаков для всех молекул). Приняв, что имеет место равномерное распределение энергии, можно вычислить распределение молекул между разными состояниями, когда достигнуто равновесие, следующим путем: число молекул в единичном телесном угле, оси которого составляют угол θ с направлением поля, пропорционально $e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}}$, где $\mu H \cos \theta$ — магнитная потенциальная энергия молекулярного магнита:

$$dn = Ce^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\omega.$$

Распределение осей симметрично по отношению направления поля, и $d\omega$, элемент телесного угла, может быть заменен через $2\pi \sin \theta d\theta$, — это телесный угол между двумя конусами, углы при вершинах которых отличаются на $d\theta$:

$$dn = Ce^{a \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta,$$

где $a = \frac{\mu H}{kT}$.

Пусть n — общее число молекул, M — полный магнитный момент и $\bar{\mu}$ — среднее значение проек-

ции магнитного момента на направление поля:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{M}{n\mu} = \frac{\int_0^\pi C e^{a \cos \theta} \mu \cos \theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\mu \int_0^\pi C e^{a \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta}.$$

Интегрирование можно произвести подстановкой $x = \cos \theta$, что дает

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \quad (2)$$

$$= \operatorname{coth} a - \frac{1}{a}. \quad (2a)$$

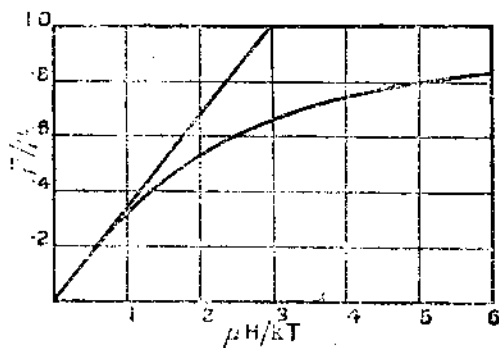


Рис. 4. — $\bar{\mu}/\mu$ как функция от $\mu H/kT$.

При малом a (т. е. когда $\mu H \ll kT$) получаем из разложения (2)

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{a}{3} = \frac{\mu H}{3kT}. \quad (3)$$

Функция Ланжевена показана на рис. 4. Далее мы увидим, что μH значительно меньше kT (за исключением

очень низких температур) и приближительное выражение (3), изображающееся касательной к кривой, вполне приемлемо.

Магнитное поле само по себе может дать только прецессию, о которой шла речь при изложении диамагнетизма. Для того, чтобы могло наступить новое равновесное распределение при включении поля, соответствующее парамагнетизму, должен существовать некоторый „механизм“, при помощи которого могло бы совершаться соответствующее изменение энергии и вращательных моментов молекул. Этот механизм может быть дан либо столкновениями, либо процессом излучения.

Из (3) можно вывести выражение для восприимчивости. Пусть n_v , n_m и n_M — числа молекул в единице объема, на единицу массы и в грамм-молекуле; n_M — число Авогадро, равное $m n_m$, где m — молекулярный вес. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \frac{n_v \mu}{H} = \frac{n_v \mu^2}{3 k T} \\ \chi &= \frac{n_m \mu^2}{3 k T} \\ \chi_M &= \frac{n_M \mu^2}{3 k T} = \frac{(n_M \mu)^2}{3 (n_M k) T} = \frac{\sigma_0^2}{3 R T} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Выражением для χ_M удобнее всего пользоваться при обсуждении результатов; σ_0 представляет собой грамм-молекулярный магнитный момент. Таким образом теоретические заключения относительно парамагнетизма находятся в полном согласии с обобщениями Кюри (1), и константа Кюри представляет собой величину, пропорциональную магнитному моменту молекулы. Константа

Кюри для грамм-молекулы C_M равна mC , если C — константа, отнесенная к единице массы.

$$C_M = mC = \frac{\sigma_0^2}{3R},$$

$$\sigma_0 = \sqrt{3RC_M}. \quad (5)$$

По теории Ланжевена значение σ_0 , которое может быть выведено из измерения восприимчивости в обычных полях, соответствует полной параллельности по полю всех молекулярных магнитов.

Когда a мало, $e^{a \cos \theta}$ приблизительно равно $1 + \cos \theta$; выражение для $\frac{\bar{\mu}}{\mu}$ тогда напишется в виде:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{a \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} = a \overline{\cos^2 \theta}. \quad (6)$$

Черточка над $\cos^2 \theta$ означает, что берется среднее значение. Если возможно „непрерывное“ распределение, то $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$, что и дает выражение (3). Однако, квантовая теория вынуждает обсудить вопрос о том, возможно ли такое непрерывное распределение.

Молекулярное поле. Восприимчивости большого числа парамагнитных веществ меняются с температурой не по закону Кюри, но в значительной области температур, следуя по закону

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (7)$$

В теории Ланжевена для парамагнитного газа пред-

полагалось, что нет влияния молекул друг на друга в зависимости от их ориентации. Вейс расширил теорию, предположив, что эффективное поле H_e , действующее на молекулу, есть результирующее внешнего поля H и внутреннего поля H_i , пропорционального интенсивности намагничивания:

$$H_e = H + H_i = H + NI. \quad (8)$$

Если бы это поле имело чисто магнитное происхождение, то N должно было бы приблизительно равняться $\frac{4\pi}{3}$, но для объяснения наблюдаемых восприимчивостей N должно быть в некоторых случаях в тысячу раз больше этого значения и часто оказывается отрицательным. N_i — „молекулярное“ поле — должно поэтому рассматриваться, как поле внутреннего взаимодействия, происхождение которого еще нужно объяснить, но действие которого эквивалентно действию магнитного поля, пропорционального интенсивности намагничивания. Из этого предположения можно вывести дальнейшие следствия, подставив H_e вместо H в (3) для случая, когда $a \left(= \frac{\mu H_e}{kT} \right)$ мало:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\mu H_e}{3kT} = \frac{\mu (H + NI)}{3kT}. \quad (9)$$

Для момента грамм-молекулы получаем

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_0}{3kT} \left(H + \frac{N\rho\sigma}{m} \right), \quad (9a)$$

так как $I = \frac{\rho\sigma}{m}$, где m — молекулярный вес и ρ — плотность.

$$\chi_M = \frac{\sigma}{H} = \frac{\sigma_0^2}{3R(T - \theta)} = \frac{C_M}{T - \theta}, \quad (10)$$

где

$$\theta = \frac{N_p \sigma_0^2}{3 R m} = \frac{N_p}{m} C_M.$$

Согласно уравнению Вейсса (10), восприимчивости парамагнитных веществ, в которых имеется молекулярное поле, меняются обратно пропорционально разности температуры вещества и некоторой критической температуры θ . Последняя известна под названием температуры Кюри. Для ферромагнитных тел температура Кюри положительна (для железа — около 1040° абс.), и выше этой температуры ферромагнетизм переходит в парамагнетизм. Для большинства парамагнитных веществ θ — мала и может быть как положительной, так и отрицательной. Уравнение показывает, что обратная величина восприимчивости линейно зависит от температуры:

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C_M} - \frac{\theta}{C_M}. \quad (11)$$

Наклон графика $1/\chi$ от T дает константу Кюри, которая имеет тот же смысл и при $\theta = 0$, пересечение с осью T дает θ , из которой можно вычислить молекулярное поле. Хотя значения θ , полученные экстраполяцией, и являются часто положительными, но не следует отсюда делать вывода, что при температуре θ вещество становится ферромагнитным, ибо при достаточно низких температурах линейная зависимость между $\frac{1}{\chi}$ и T может вообще нарушиться.

Магнетон Вейсса. Из восприимчивости парамагнитных веществ, следующих закону Кюри или Вейсса, можно вычислить молекулярный магнитный момент по константе Кюри при помощи (5). В 1911 г. Вейсс на осно-

вании имевшихся тогда измерений пришел к выводу, что существует некоторый фундаментальный единичный магнитный момент, магнетон, являющийся наименьшим кратным всех атомных или молекулярных моментов. Значение этого Вейссовского единичного момента, отнесенное к грамм-молекуле (M_W), равно 1123,5, что соответствует значению единичного момента для молекулы, магнетону, в $1,85 \times 10^{-21}$ единиц. Хотя позднейшие данные показали, что заключения Вейсса не подтверждаются, однако введенная единица бывает очень удобна. Магнитный момент, вычисленный из константы Кюри, обычно выражается в числах p вейссовских магнетонов.

$$p = \frac{\sigma_0}{1123,5} = \frac{\sqrt{3} R C_M}{1123,5} = 14,07 \sqrt{C_M}. \quad (12)$$

Экспериментальное определение свойств нормального парамагнитного вещества может, таким образом, сводиться к значениям p и θ для области температур, в которой он был исследован.

Квантовая теория. В начальной форме теории строения атома Бора вращательный момент p_ϕ ограничивается значениями, удовлетворяющими условию, что

$$2\pi p_\phi = kh, \quad (13)$$

где k — целое число. Для соответствующего магнитного момента получается выражение

$$\mu = \frac{e}{2mc} p_\phi = k \frac{eh}{4\pi mc}. \quad (14)$$

Дробь $\frac{eh}{4\pi mc}$ является естественной квантовой единицей для магнитного момента. Она равна $9,23 \times 10^{-21}$.

Это дает для единичного магнитного момента, отнесенного к грамм-атому

$$M_B = 5,593. \quad (15)$$

Это приблизительно в пять раз больше веиссовской единицы.

$$\frac{M_B}{M_W} = 4,967. \quad (16)$$

Так как веиссовская единица оказалась неудачной в качестве универсальной единицы, то и единица в пять раз больше ее тоже повидимому не обещает чего-нибудь хорошего. Рассмотрение явления Зеемана однако показало, что необходимо ввести некоторые изменения в классическое предположение о том, что магнитные оси атомов могут быть ориентированы по любому направлению относительного магнитного поля. Определенные линии, появляющиеся в явлении Зеемана, могут в действительности быть объяснены только на основании пространственного квантования в предположении, что проекция вращательного момента на направление поля может принимать только вполне определенные дискретные значения. Однако проблема эта оставалась достаточно сложной и только в самые последние годы она стала более определенной, благодаря введению сравнительно простой схемы, изложенной в главе I. Мы здесь дадим краткий обзор того, как атомный магнитный момент (его значение μ) может быть выражен в функции от квантовых чисел, определяющих спектроскопическое состояние.

Пусть j — квантовое число, дающее вращательный момент целого атома, как результирующий орбитального и осевого моментов. Проекция момента m на направление поля может иметь значения $j, j-1, j-2 \dots -j$;

соответствующие магнитные моменты в единицах Бора определяются величиной mg , где g — коэффициент расщепления Ланде, как функции от j , l и s (гл. I ур. 8). По классической теории проекция магнитного момента равна $\mu \cos \theta$ и может принимать любые значения от $+\mu$ до $-\mu$, по квантовой же теории возможные значения проекций моментов ограничиваются значениями mg . Поэтому уравнение (6) переходит в

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = a \left(\frac{m}{j} \right)^2. \quad (17)$$

Это дает $2j+1$ значений m от $+j$ до $-j$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\mu}}{\mu} &= a \frac{1}{2j+1} \cdot \frac{1}{j^2} \left[j^2 + (j-1)^2 + \dots + (-j)^2 \right] = \\ &= a \frac{j+1}{3j} \end{aligned} \quad (18)$$

Подставляя для a его значения $\frac{\mu H}{kT}$ и g вместо $\bar{\mu}$, получаем для $\bar{\mu}$ в единицах Бора μ_B

$$\bar{\mu} = \frac{g^2 j(j+1) \mu_B^2}{3 kT}.$$

Пусть M_B — единица Бора, отнесенная к грамм-молекуле, и n_M — число Авогадро, тогда

$$\chi_M = \frac{\bar{\mu} n_M}{H} = \frac{g^2 j(j+1) M_B^2}{3 RT}. \quad (19)$$

Далее p , вейссовский магнетон, вычислен из выражения (12)

$$p = \frac{\sqrt{3RT\chi_M}}{M_W}$$

Подставляя значения χ_m , получаем:

$$p = \frac{M_B}{M_W} g \sqrt{j(j+1)} = 4,967 g \sqrt{j(j+1)}. \quad (20)$$

В простейшем случае атомов в состоянии S , при котором магнитный момент всецело обуславливается электронной осью, $g=2$ и $j=s$. Это дает

$$p = 4,967 \sqrt{4s(s+1)}. \quad (20a)$$

Возможные значения s суть: 0, $1/2$, 1, $1\frac{1}{2}$... соответственно 0, 1, 2, 3... нескомпенсированных электронов. Магнитные моменты выражаются в виде 0, 1, 2, 3... единиц Бора. Поэтому из (20a) можно вычислить значения p , соответствующие целым кратным значениям единиц Бора.

Таблица VII.

Магнитные моменты атомов в S-состоянии.

Спектроскоп. состояния	1S_0	$^2S_{1/2}$	3S_1	$^4S_{3/2}$	5S_2	$^6S_{5/2}$
Магнетоны Бора	0	1	2	3	4	5
p	0	8,6	14,1	19,3	24,4	29,4

Значения p были впервые даны Зоммерфельдом, затем в ранних работах Паули, Эпштейна и Герлаха; они хорошо согласуются с порядком величины экспериментальных данных для ионов в первой переходной группе, но так как атомы и ионы не обязательно находятся в состояниях S , то лучше пользоваться более

общей формулой (20). Это выражение было впервые дано Хундом.¹

При выводе (20) было предположено, что все атомы находятся в одном и том же состоянии j . Это не обязательно, если разность энергий между различными состояниями (соответствующими одним и тем же значением l , но разным значениям s) мала по сравнению с kT . Этот вопрос был рассмотрен Зоммерфельдом и Лапортом,² а также Фан Флеком.³ Пусть $\Delta\nu$ — разность частот между различными состояниями j . Для $\cos h\Delta\nu \ll kT$ Фан Флек показал, что l и s не сильно „сопряжены“, но квантуются отдельно по отношению к полю; (20) тогда переходит в

$$p = 4,97\sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}. \quad (21)$$

Это есть предельное выражение при $\Delta\nu \rightarrow 0$ или $T \rightarrow \infty$, тогда как (20) представляет собой предельное выражение при $\Delta\nu \rightarrow \infty$ или $T \rightarrow 0$.

Изложение парамагнетизма (и диамагнетизма) было сделано Фан Флеком на строгом квантово-механическом основании. Квадрату магнитного момента можно приписать вполне определенную величину. Если (в случае парамагнетизма) расстояния между уровнями в мультиплетах велики,

$$\mu^2 = g^2 j(j+1) \mu_B^2.$$

Уравнения (19) и (20) могут быть выведены непо-

¹ F. Hund. *Zeits. für Phys.* 33, 855 (1925).

² O. Laporte and A. Sommerfeld. *Zeits. für Phys.* 30, 333 (1926).

³ J. H. Van Vleck. *Phys. Rev.* 31, 587 (1928).

средственно при помощи классического множителя $1/2$ в выражении

$$\mu = \frac{1}{3} \frac{\mu^2 H}{kT}.$$

В свете только что изложенной общей теории мы рассмотрим некоторые экспериментальные данные, причем вначале мы их рассмотрим для простейших электронных систем.

Простые ионы.

Как это было указано в связи с диамагнетизмом, и здесь восприимчивости ионов могут быть получены из измерений твердых солей или растворов. Было найдено, что парамагнетизм является характерным свойством ионов, имеющих незаконченную группу электронов, т. е. ионов элементов, находящихся в переходной группе. При этом те группы электронов не закончены, для которых $l = 2$ (d -электроны — законченная группа имеет 10) или, в редких землях, $l = 3$ (f -электроны — законченная группа имеет 14). Это ионы первой переходной группы, имеющие от 19 до 27 электронов, которые наиболее полно исследованы; было бы очень важно иметь данные и для ионов редких земель.

Растворы. Восприимчивости парамагнитных ионов, выведенные из измерений растворов (поправленные на восприимчивость воды и других ионов), вообще говоря, следуют точно закону Кюри ($\chi = \frac{C}{T}$) в той неизбежно ограниченной области, в которой можно произвести исследование; для концентрированных растворов следует пользоваться законом Вейсса ($\chi = \frac{C}{T - \theta}$), хотя

еще до сих пор не найдено простого обобщения, в какой мере θ зависит от концентрации и от природы прочих ионов. Для не слишком сконцентрированных растворов можно принять верным закон Кюри, и вычисленные из этого предположения моменты ионов могут быть выражены в Вейссовских магнетонах [ур-ие (12)]. Для некоторых солей „кажущееся“ значение p весьма мало меняется с концентрацией. Для NiCl_2 , например, значение p для иона Ni^{++} постоянно в пределах 0,4% для концентраций, ко-

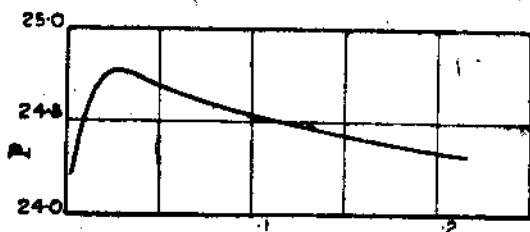


Рис. 5. Кажущееся изменение магнитного момента Co^3 с концентрацией.

леблющихся от 0,62 до 22,69%. Значение момента равно $16,05 \pm 0,03$. С другой стороны, для кобальтовых солей значение p для Co^{++} меняется от 24 до 25; прибавление кислоты может снизить истинное значение p до 23. Некоторые результаты для CoSO_4 показаны на рис. 5.

Указывают ли эти изменения на изменение числа носителей магнетизма или это обусловлено влиянием окружающей среды на магнитный момент данного типа ионов, мы обсудим в дальнейшем. Важно вытекающее из измерений положение, что эти изменения обычно сравнительно малы и что значения p , выведенные для данного иона из измерений разных солей, мало отличаются от некоторой вполне определенной величины. Некоторые

результаты для первой переходной группы приведены в табл. VIII (стр. 69).

Твердые соли. Для огромного большинства парамагнитных солей закон Вейсса $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ хорошо оправдывается для значительной области температур. Значение θ меняется сильно от вещества к веществу. Некоторые

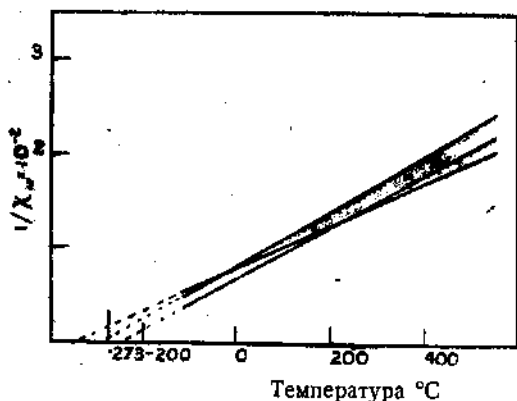


Рис. 6. Изменение восприимчивости с температурой

FeSO_4 , $p = 26$, $\theta = -16$

MnCl_2 , $p = 27$, $\theta = +21$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $p = 29$, $\theta = -73$

примеры кривых в зависимости $\frac{1}{\chi}$ от T показаны на рис. 6.

Иногда имеет место внезапное изменение наклона кривой, что можно приписать изменению θ или C , возможно обусловленному в некоторых случаях химическими изменениями. Как и для растворов, значения p , определенные для данного иона из разных солей, в общем близки друг другу по порядку величины, хотя бывает и значительная

ТАБЛИЦА VIII.

Вычисленные и наблюдаемые магнитные моменты ионов первой переходной группы.

Число электронов	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Основные термы	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	5D_0	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^3D_{5/2}$
$4,97 \sqrt{4s(s+1)}$	8,6	14,1	19,3	24,4	29,4	24,4	19,3	14,1	8,6
$4,97 g \sqrt{j(j+1)}$	7,7	8,1	3,9	0	29,4	33,6	33,2	28,0	17,7
$4,97 \sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}$	14,9	22,2	25,8	27,2	29,4	27,2	25,8	22,2	14,9
Наблюдаемые значения для p			Cr ³	Cr ²	Fe ³	Fe ²	Co ³	Ni ²	Cu ²
Растворы			18,2—19,1	23,8	26—29,5 Mn ² 29	26,5	23—25	16,0	9—10
Твердые соли	Y ⁴ 8,9		Cr ³ 18,9 Mn ² 19,8		Fe ³ 29 Mn ² 27—30	Fe ² 25—27,5	Co ² 22—26	Ni ² 14,5—17	Cu ² 9—11

разница. Так, например, для иона Co^{++} Шатильон нашел значения, колеблющиеся в пределах от 22 до 26.

Разные данные. Магнитные моменты парамагнитных ионов первой переходной группы, выведенные из измерений растворов и твердых солей, приведены в табл. VIII. Положительный заряд иона указан значком. Ионы с 18-ю электронами (K^1 , Ca^2) и 28-ю (Cu^1 , Zn^2) диамагнитны. Замечательный факт, на который впервые обратил внимание Коссель, это то, что для разных ионов, но имеющих одинаковое число электронов (как Mn^2 и Fe^3), значения близко сходятся. Это находится в согласии с общей теорией, утверждающей, что квантовое состояние электронов в ионах не зависит от заряда ядра.

Восприимчивости большого числа сернистых соединений и окислов редких земель были промерены Кабрера и Ст. Мейером, а водные растворы разных солей были промерены Деккером. Данные для восприимчивостей ионов находятся в хорошем согласии. Значения p для этих ионов (от La^3 54 до Lu^3 68) нанесены на рис. 7.

Для ионов остальных переходных групп имеются пока только разрозненные данные.

Обсуждение.¹ Как было показано в первой главе, если известны число и квантовые состояния электронов, содержащихся в ионе, то можно определить спектроскопические состояния иона. Из всех возможных состояний эксперимент и теория выделили в качестве наиболее низких те, у которых результирующий электронный момент (s) будет наибольшим, а из них опять-таки те, у которых результирующий орбитальный момент (l) является наи-

¹ Для более полного обсуждения см. E. C. Stoner. Phil. Mag. 8, 250 (1929).

большим. За значение j , соответствующее наименьшему состоянию (основному терму), принимается наиболее низкое значение j в первой половине группы и наивысшее во второй (соответственно обращенным термам).

Приложив эти рассуждения к ионам редких земель, имеющим разные числа f электронов ($l=3$), Хунд определил основные состояния и вычислил магнитные моменты [пользуясь ур-ием (20)]. Теоретические значения

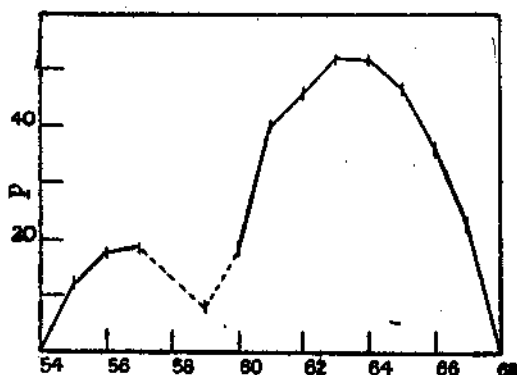


Рис. 7. Магнитные моменты ионов редких земель.

μ очень близко сходятся с найденными экспериментально (фиг. 7) за исключением Eu^{3+} 60, для которого теория дает нулевой момент. Выражение, полученное из (20), таким образом соответствует большему расстоянию между уровнями мультиплета, нежели то, что приписано ионам редких земель.

В табл. VIII приведены спектроскопические основные термы для ионов первой переходной группы. Они же были выведены и теоретически, но являются надежными, хотя и косвенными доказательствами для них. Наблюден-

ные значения p и вычисленные из разных теоретических выражений приведены на рис. 8.

Сразу видно, что наблюдаемые значения не всюду сходятся с выведенными из теоретических выражений так же удовлетворительно, как у редких земель (кривая

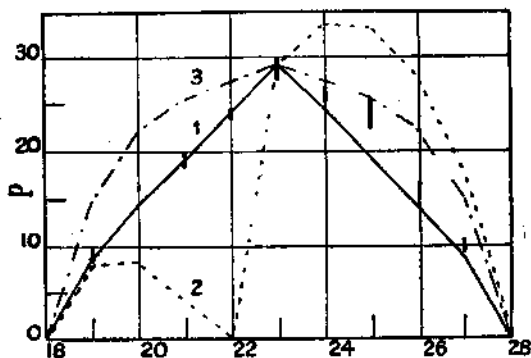


Рис. 8. Вычисленные и наблюдаемые магнитные моменты ионов семейства железа.

$$\text{Вычисленные} \begin{cases} 1 - & p = 4,97 \sqrt{4s(s+1)} \\ 2 - & p = 4,97g \sqrt{j(j+1)} \\ 3 - & p = 4,97 \sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}. \end{cases}$$

Жирные вертикальные штрихи изображают собою области, в которых заключены наблюдаемые значения (см. табл. VII).

2: $p = 4,97 g \sqrt{j(j+1)}$. Зоммерфельд и Лапорт предположили, что это может быть обусловлено сравнительно малым значением мультиплетных интервалов. Для исчезающе малых мультиплетных интервалов наблюдаемые значения должны лежать на кривой 3 ($p = 4,97 \sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}$). В действительности наблюдаемые значения не попадают между этими двумя

„предельными“ кривыми. Бозе¹ развил тот взгляд, что парамагнетизм ионов обусловлен исключительно осевым моментом и орбитальный момент никакой роли не играет. Это приводит к кривой 1 ($p = 4,97 \sqrt{4s(s+1)}$) той самой, что вначале была дана Зоммерфельдом, и соответствующе целому числу магнетонов Бора. Снова согласие неудовлетворительно, в особенности для первой половины группы; далее, необосновано предположение о том, что орбитальный момент бездействует в первой переходной группе, тогда как в ионах редких земель он играет вполне определенную роль.

Для объяснения этих фактов, повидимому, необходимо принять в расчет возможность взаимодействия между парамагнитным ионом и окружающими ионами и молекулами. В ионах редких земель эффективные электроны не являются электронами с наивысшим квантовым числом. Таким образом Gd^{3+} 61 замкнутая группа состоит из 8 электронов, для которых $n=5$, тогда как для незаконченной группы, состоящей из семи f -электронов, $n=4$. Взаимодействие, вероятно, прежде всего скажется у электронов группы, имеющей наивысшее главное квантовое число в первой переходной группе, содержащей электроны, ответственные за парамагнетизм. Далее — представления Фан Флека показывают, что если осевой и орбитальный моменты твердо связаны друг с другом (давая результирующее J), то они должны рассматриваться отдельно. Симметричность распределения электрического заряда в ионе зависит от орбитального момента L , и определенный путь, по которому атомы и ионы сами друг относительно друга собираются в кристаллы, вну-

¹ D. M. Bose. Zeits. für Phys. 43, 864 (1927).

шает мысль, что здесь может быть сильное „ l -взаимодействие“. Между тем s -момент, зависящий от внутренних осей электронов, может быть относительно свободным. В случае сильного взаимодействия только s -момент может отозваться на приложенное магнитное поле, и значение p дается тогда $p = 4,97 \sqrt{4s(s+1)}$. Если же взаимодействие слабо, то тем не менее l -момент будет также отзываться. Как видно из рис. 8, наблюдаемые моменты в целом удовлетворительно укладываются между кривыми (кривые 1 и 3), взятыми за предел на основе этих соображений. Таким образом принята в расчет разница в поведении редких земель. Хотя еще осталось доделать некоторые детали, начало объяснения давно оставшегося неясным вопроса повидимому уже сделано.

Исследования при низких температурах. Намагниченность парамагнитного вещества зависит от $\frac{H}{T}$. При магнитных полях, достижимых обычными сред-

ствами, выражение $\frac{\mu H}{kT}$ мало при обычных температурах; однако при достаточно низких температурах оно может стать настолько большим, чтобы дать возможность непосредственно проверить предсказываемое теорией Ланжевена насыщение. Восьмиводный сернокислый гадолиний $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ с активным ионом Gd^{3+} 61 и был исследован с этой точки зрения Ониссом и его сотрудниками. До самых низких температур, до которых они производили исследование ($1,3^\circ$ абс.), он следовал весьма точно закону Кюри, и восприимчивость получилась

$$\chi = \frac{0,0203}{T},$$

что дает значение для $p = 39,2$, соответствующее $\mu = 7,2 \times 10^{-20}$ (вычисленное классически). Это дает:

$$a = \frac{\mu H}{KT} = \frac{7,2 \times 10^{-20}}{1,37 \times 10^{-16}} \frac{H}{T} = 5,2 \times 10^{-4} \frac{H}{T}.$$

В поле 22 000 гаус и при температуре $1,3^\circ$ можно было получить значение для a , приближающееся к 8. Было найдено, что намагничение уже не было пропорционально нулю, но что в пределах ошибок опыта намагничение зависело от поля так, как это показывает кривая Ланжевена (рис. 4). Максимальная полученная интенсивность намагничения соответствовала 84% интенсивности насыщения, вычисленного классически, или 95% интенсивности насыщения, вычисленного из квантовой теории для иона с моментом в 7 магнетонов Бора. Это является экспериментальным доказательством того, что момент при насыщении, вычисленный из восприимчивости в слабых полях, приблизительно, по крайней мере, равен моменту при насыщении, который можно наблюдать в очень сильных полях. Весьма замечательно, что твердый сульфат гадолиния ведет себя в согласии с теорией, выведенной для парамагнитного газа, как будто ионы гадолиния могут свободно вращаться подобно газовым молекулам; однако нет необходимости утверждать, что неповоротливый ион сам вращается, но скорее возможно, что распределенный заряд, связанный с ионом, в магнитном поле таков, что магнитный момент может принимать только вполне определенные значения.

Восприимчивости ряда сульфатов железа, никкеля и кобальта как в порошкообразном виде, так и в виде отдельных кристаллов, были измерены Джексоном до температуры 14° абс. Он нашел, что, вообще, темпе-

ратурный закон графики $\frac{1}{\chi}$ от T не линейный, но вызывает кривые разных типов, доказывающие „криомагнитную“ аномалию. Фуа дал количественное объяснение этим явлениям на классической основе, предположив, что потенциальная энергия зависит от ориентации носителей магнетизма (элементарных магнетиков) по отношению кристаллической решетки. Эта теория может быть приведена в связь с предположением о квантовом взаимодействии, но количественных представлений пока еще дать нельзя. Дальнейшие исследования, парамагнетизма при низких температурах как экспериментальные, так и теоретические должны несомненно пролить больше света на целый ряд вопросов, в особенности на вопрос о взаимодействии ионов с соседними, который до сих пор очень темен.

Молекулы.

Восприимчивость парамагнитного газа кислорода была измерена в большой области температур разными наблюдателями и было найдено, что она следует закону Кюри весьма точно. Константа Кюри, а следовательно и молекулярный момент, может быть, поэтому, выведена из измерения при одной какой-нибудь температуре; наиболее точным измерением следует пожалуй считать измерение Боэра и Пиккара (1920), которые измерили также восприимчивость и окиси азота. Результаты приведены в следующей таблице (см. стр. 77).

Восприимчивости кислорода в жидком и твердом состоянии были определены Перрье и Ондесом. Для жидкого кислорода с небольшой примесью диамагнитного жидкого азота между 60° и 80° абс. восприимчи-

Таблица IX.
Магнитные константы для O_2 и NO.

	Удельн. воспр. при 20° С	Объем воспр. 20 и 700 мм $\chi \times 10^6$	χT	Грамм-молек. момент θ_0	Магнетоны Вейсса.
O_2	107,8	0,1434	0,316	15,920	14,2
NO	48,6	0,0607	0,0143	10,330	9,2

вость получилась $\chi = \frac{0,315}{T - \theta}$. Константа молекулярного поля отрицательна (показывает, что и молекулярное поле отрицательно) и меняется с концентрацией кислорода при 2,2° на 8%, при 29,5° на 74,6%. Отвердевание (около 57° абс.) сопровождается внезапным уменьшением восприимчивости и сильным увеличением θ . При 33° образуется новая аллотропическая модификация, обладающая тем аномальным свойством, что восприимчивость уменьшается с уменьшением температуры до 13° абс.

Почти все газы диамагнитны; это обусловлено тем, что большинство устойчивых молекул содержит четное количество электронов, которые обычно дает диамагнетизм. Раствор ClO_2 (33 электрона) в четыреххлористом углероде парамагнитен, восприимчивость соответствует 8,7 магнетонам. NO_2 (23) тоже парамагнитна, но ее восприимчивость до сих пор точно не определена. Озон — диамагнитен. Изучение спектральных полос показало, что молекулам можно приписать электронные уровни по аналогичным уровням в атомах. NO имеет основной терм 2P , расщепление компонент составляет при комнатной температуре 0,6 kT . Фан Флек¹ дал подробный рас-

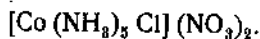
¹ J. H. Van Vleck. Phys. Rev. 31, 587 (1928).

чет, который приводит к значениям для магнетонов, отличающимся на 1,5% от наблюдаемых. Однако числа магнетонов должны меняться с температурой, и было бы весьма интересно исследовать это в достаточно широкой области, чтобы проверить эти заключения.

Электроны в N_2 (14) образуют замкнутую конфигурацию. Состояние 2P для NO (15) можно было предвидеть, благодаря прибавлению одного p -электрона. Спектр O_2 (16) еще пока не полностью исследован. Диамагнитное 1S_0 основное состояние может быть предсказано, как наименьшее состояние, обусловленное двумя p -электронами; в этом состоянии электронные оси уравниваются. Тем не менее восприимчивость должна быть такой же, как и для 3S_1 состояния, соответствующего двум магнетонам Бора, где момент обусловлен всецело двумя параллельными электронными осями. Это весьма неожиданно, и вопрос о том, почему же кислород парамагнитен, остается пока открытым.¹

Комплексные соли.

Исследование магнитных свойств некоторых комплексных солей имеет большой интерес в связи с теориями, касающимися их структуры. В качестве классических примеров комплексных солей можно рассмотреть кобальтаммины. При помощи вернеровской символики типичный кобальтаммин может быть выражен формулой



Соединение это ионизуется, как указано в скобках, давая ион $[Co(NH_3)_5Cl]^{++}$. Хотя простой ион Co^{++} парамагни-

¹ E. C. Stoner. Phil. Mag. 3, 336 (1927).

тен, комплексный ион диамагнитен. Принимая сиджвиковскую интерпретацию структуры, можно вычислить число электронов, соответствующее „эффективному (NO_2) атомному числу“, присущему центральному атому комплекса. Каждая группа вне скобки отнимает один электрон, внутри скобки Cl прибавляет один электрон (электрон, обходящий оба атома), а каждое NH_2 прибавляет 2 электрона (один непосредственно переносится, второй обходит оба атома). Эффективный атомный номер дается поэтому равенством

$$z = 27 - 2 + 1 + (5 \times 2) = 36.$$

Таким образом число электронов, связанных с центральным атомом, такое же, как и для благородного газа криптона, и, вероятно, образует замкнутую конфигурацию такого же типа с нулевым магнитным моментом. Все кобальтаминны диамагнитны по той причине, что число электронов, связанных с центральным атомом = 36; это же было найдено и для солей типа калий-ферроциан.

Когда эффективный атомный номер не равен тому, который требуется для замкнутой конфигурации, то комплексные ионы могут быть парамагнитны. В следующей таблице даны приблизительные моменты (значения p), найденные для ионов целого ряда комплексных солей, Z — представляет собой атомный номер, а z — эффективный атомный номер центрального атома.

Найденные моменты по порядку величины совпадают с моментами для атомов в состоянии S (табл. VIII), но очень трудно дать точное объяснение этим результатам. Неизвестно, как распределяются электроны, связанные с центральным атомом, между возможными квантовыми

Таблица X.

Моменты комплексных ионов элементов первой переходной группы.

	Fe	Cr	Co	Ni	Cu	Fe	Fe	Co		Ni
<i>Z</i>	26	23	27	28	29	26	26	27		28
<i>z</i>	32	33	33	34	35		36		37	38
<i>p</i>	24	19	23	13	9	10	0	0		16

состояниями, и магнитных данных пока еще недостаточно для выбора между разными возможностями. Так, например, конфигурация из 33 электронов может содержать замкнутую группу из 30 электронов и 3 *p*-электрона на уровне $n=4$, что дает состояние $^4S_{3/2}$ ($p=19,3$); или эта конфигурация может состоять из замкнутой группы из 18 электронов, незаконченной группы из 7 *d*-электронов на уровне $n=3$ и из замкнутой группы из 8 электронов, для которых $n=4$. Это приводит к состоянию $^4F_{9/2}$, для которого, согласно развитому прежде взгляду, p может иметь значения, меняющиеся в пределах от 19,3 до 25,8 (см. табл. VIII). Более обширные магнитные измерения прольют наверно свет на вопрос о распределении электронов в комплексных ионах.

Интересно отметить, что аммины Ru, Rh и Pd диамагнитны тогда, когда эффективный атомный номер равен атомному номеру благородного газа ксенона (54); то же происходит для Os, Ir и Pt только при эффективном атомном номере 86 (эманация). Были бы весьма желательны дальнейшие исследования как простых, так и комплексных ионов элементов переходных групп. В настоящее время общий принцип, по которому можно объяснить магнитные свойства комплексных ионов, до-

статочно ясен, но ряд деталей еще остается невыясненным, и потребуются еще большое число экспериментальных работ, прежде чем можно будет удовлетворительно исследовать всю проблему.

Дополнения автора к третьей главе.

Простые ионы. Экспериментальные данные. В дополнение к значениям, данным в табл. VIII, можно прибавить данные для разных ионов ванадия, которые получил Фрид.¹ Он нашел, что восприимчивость ионов V^{++++} (19 электронов), V^{+++} (20 электронов) и Y^{+++} (21 электрон) равны соответственно 1, 2, 3 магнетонам Бора. Аналогичные результаты получил Перракис,² который измерил V_2O_5 , NH_4VO_3 и $NaVO_3$. Именно он нашел, что V^3 (пятивалентный ион) имеет ясно выраженный парамагнетизм (учтя поправки на наличие других атомов и ионов). Приблизительное значение восприимчивости, отнесенной к грамм-иону, оказалось

$$\chi = 44 \times 10^{-6}.$$

Зависимость восприимчивости от температуры в пределах от 20° до 400° для некоторых солей редких земель была изучена Кабрерой и Дюперье.³ Они нашли, что для некоторых элементов, как-то Gd, Tb, Dy, Ho, Er соблюдается закон Вейсса и θ , вообще говоря, мала (меняясь от $+0,60$ для $Cd_2(SO_4)_3$ до $-19,0^\circ$ для Dy_2O_3). Однако, для других элементов как Nd, Gm, Eu — зависи-

¹ S. Fried. Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 2456 (1927).

² N. Perrakis. Journ. de Phys. 8, 473 (1927); Trans. Amer. Electrochem. Soc. 55, 79 (1929).

³ B. Cabrera and A. Duperier. Comptes Rendus 188, 1640 (1929).

мость $1/\chi$ от T не линейна, но показывает некоторые искривления. Данные экспериментов могут быть выражены уравнением:

$$\chi + k = \frac{c}{T - \theta},$$

где k — постоянная, представляющая собой независимую от температуры часть парамагнетизма.

Для Eu^{+++} значение $p = 18$ подтверждает старые результаты и не согласуется с нулевым значением, которое Хунд получил теоретически (см. рис. 7).

Кабрера и Дюперье¹ измерили также температурный ход восприимчивости хлоридов палладиевой и платиновой триад элементов. Эти ионы (за исключением иона Pt^{++}) парамагнитны, но парамагнетизм их очень мал и, как показывает температурный ход, парамагнетизм их не нормальный, как в элементах первой переходной группы и в редких землях. Некоторые данные для Mo и U были получены Бозе и Бхаром.² Они также не согласуются с теорией, выведенной из спектроскопического состояния атома. Повидимому во всех этих случаях носители магнетизма не могут быть рассматриваемы даже в грубом приближении, как независимые ионы.

Расхождение между теорией и экспериментом в случае редких земель теперь удовлетворительно объяснено Фан Флеком и Фрэнк.³

Мало принять во внимание только конечную ширину мультиплетов (формула Хунда (20) соответствует $\Delta\nu \rightarrow \infty$), хотя это и дает некоторый эффект.

¹ Ibid.—185, 414 (1927); см. также B. Cabrera. Atti del Congresso Internazionali dei Fisici, Como (1927)

² D. M. Bose и H. G. Bhar. Zeits. für Phys. 48, 716 (1928).

³ I. H. Van Vleck and A. Frank. Phys. Rev. 34, 1494 (1929).

В простой формуле принимаются во внимание лишь составляющие магнитного момента, параллельные результирующему моменту j . Составляющие, перпендикулярные j , приводят к членам второго порядка, которые могут быть велики при больших s и l и хотя бы и малом l . Наибольшие поправки внесены для ионов Sm^3 и Eu^3 , вычисленные моменты которых соответственно равны 1,66 и 3,53 магнетонов Бора (формула Хунда дает для этих значений величины 0,84 и 0); эти значения находятся в полном согласии с экспериментальными данными (1,54 и 1,32 для Sm^3 и 3,61 и 3,12 для Eu^3). Для ионов первой переходной группы влияние членов второго порядка менее резко выражено, нежели в редких землях, и если поправки приложить к значениям, вычисленным из выражения Хунда, видоизмененного Зоммерфельдом и Лапортом, для второй половины группы расхождения еще остаются.

В разборе, сделанном в тексте и проведенном более полно в статье, о которой здесь упоминается,¹ оказалось необходимым объяснить главные возникающие там затруднения. Некоторые подобные рассматривания были сделаны независимо, приблизительно одновременно, Брунетти,² Бете³ же разобрал задачу о ионах в кристаллах. Важно отметить, что необходимо не только делать различие между случаем узкого и широкого разделения мультиплетных уровней, но также между слабым и сильным взаимодействием с окружающими молекулами. Для первой переходной группы ионов мультиплеты близки и взаимодействие сильно. Когда взаимодействие очень сильно, эффективный магнитный момент z равен нулю.

¹ E. C. Stoner. Phil. Mag. 8, 250 (1929).

² R. Brunetti. Rend. R. Acad. dei Lincei. 9, 754 (1929).

³ H. Bethe. Ann. der Phys. 3, 133 (1929).

Полностью эта задача наиболее ясно разобрана Зоммерфельдом, который дал также приближенное волномеханическое объяснение выражению для парамагнитной восприимчивости методом, отличным от метода Фан Флека, но в некотором отношении более изящным.

Молекулы. Изменение числа магнетонов для NO, предсказанное Фан Флеком, теперь подтверждено экспериментально Агарони и Шеррером¹ для области температур от -78° до $+17^\circ$ и Биттером² в области от -57° до $+23$. Вопрос о молекулах также разобран Зоммерфельдом; для молекул существенны компонента λ вдоль оси z и компонента σ вектора p .

Для больших мультиплетных интервалов или для низких температур ($\cosh \Delta v \cong kT$): $p = 4,97 (2\sigma + \lambda)$.

Это выражение вытекает из того обстоятельства, что направление оси не ориентировано в магнитном поле, но может сохранять некоторое собственное направление подобно тому, как это имеет место в теории Ланжевена. Для малых мультиплетных интервалов или, что то же, для высоких температур ($\cosh \Delta v \leq kT$)

$$p = 4,97 \sqrt{4s(s+1) + \lambda^2}.$$

Для NO основным состоянием является $^2P_{1/2}$ состояние с значениями для $\sigma = \frac{1}{2}$ и $\lambda = 1$. Таким образом числа магнетонов должны меняться в пределах от нуля, при абсолютном нуле температуры, до 10, приблизительно, при высоких температурах. Наблюдаемые значения в исследованной области хорошо согласуются с более полным выражением Фан Флека, заключающим в

¹ I. Aharoni и P. Scherrer. Zeits. für Phys. 58, 749 (1929).

² F. Bitter. Proc. Nat. Acad. Sc. 15, 638 (1929).

себе и мультиплетный интервал ($\Delta\nu = 121^{-1}$). Вторая формула применима к низким температурам и для O_2 , основное состояние которого есть 3S при $z = 0$, $\lambda = 0$, $s = 1$, что дает для p значение:

$$p = 4,97 \sqrt{8} = 14,1.$$

Магнито-механический эффект. До самого последнего времени исследования магнито-механического эффекта производились исключительно над ферромагнитными веществами, которые давали верный результат, в предположении, что $g = 2$, что соответствует представлению о том, что в намагничении участвуют только внутренний осевой момент электрона (см. гл. VI). Недавно Сёксмис¹ в очень искусном опыте настолько усовершенствовал резонансный метод, что мог его применить для исследования магнито-механического момента парамагнитного вещества. Он измерил магнито-механический эффект для окиси диспрозия, причем для отношения магнитного момента к механическому получилось значение, равное $1,28 \pm 0,07$. Это хорошо согласуется с значением $g = 4/3$ для $^6H_{5/2}$ состояния иона Dy^{+++} , полученным Хундом, как наиболее вероятное.²

Это подтверждает взгляд, что в редких землях ионы практически независимы в магнитном смысле и что как собственные, так и орбитальные моменты электронов участвуют в магнетизме.

¹ Sucksmith. Proc. Roy. Soc. 128, 276 (1930); Proc. Phys. Soc. London, 42, 385 (1930).

² Прим. ред. В самое последнее время (1931) Сёксмис подверг исследованию соли элементов железной группы. Оказалось, что в некоторых солях как уже раньше предполагал Э. Стонер, орбиты также как-бы закреплены и в парамагнетизме участвуют тогда лишь осевые моменты электронов.

Глава четвертая.

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ.

Ферромагнитные вещества отличаются от всех остальных веществ тем, что уже в слабых магнитных полях они могут быть весьма сильно намагничены. Например, в поле в 10 гауссов намагничение железа составляет около 200, в то время как у мышьяка оно равно около $— 0,8 \times 10^{-6}$, у сернокислого кобальта около $+ 0,6 \times 10^{-3}$. При этом зависимость намагничения от силы поля для ферромагнитных веществ, вообще говоря, нелинейная. Восприимчивость, определенная формально, как отношение интенсивности намагничения к силе действующего магнитного поля, меняется с изменением самого поля. Более того, намагничение не является однозначной функцией поля. Оно зависит также и от тех полей, действию которых данное вещество подвергалось ранее. При циклическом изменении поля, действующего на вещество, намагничение изменяется по так называемой кривой гистерезиса. В практическом отношении особенно важной является способность ферромагнитных веществ сохранять намагничение после того, как внешнее магнитное поле уменьшено до нуля. Способность намагничиваться у ферромагнитных веществ зависит от температуры. При этом каждому ферромагнитному веществу соответствует некоторая вполне определенная температура, выше которой это вещество де-

ляется парамагнитным. Эта критическая температура называется обычно температурой Кюри или точкой Кюри. И обычно, когда говорят о ферромагнитном веществе, то подразумевают, что это вещество находится при температуре ниже критической.

Эти вещества очень подробно изучались в течение последних десятилетий — не только потому, что они имеют чисто научный интерес, но также и вследствие важности магнитных свойств этих веществ в практическом отношении. И вместе с тем можно сказать, что в настоящее время не существует теории, которая с достаточной полнотой охватывала бы даже наиболее общие и характерные свойства ферромагнитных материалов. Теория Вейсса, дополненная квантовой механикой, вносит лишь некоторый порядок в то громадное количество фактических данных, которое накопилось к настоящему времени. Основную роль в этой теории играет понятие о молекулярном поле, причем это понятие лишь в последнее время, с появлением новой квантовой механики, получило более или менее удовлетворительное истолкование.

Поэтому ниже и излагается прежде всего теория Вейсса вместе с теми изменениями, которые внесены в нее классической квантовой механикой. Затем будут рассмотрены некоторые другие явления ферромагнетизма приблизительно в порядке трудности их теоретического истолкования. Затем, наконец, будет намечен тот путь, которым пошла новая квантовая механика при интерпретации понятия молекулярного поля.

ТЕОРИЯ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА.

Теория Вейсса по существу представляет собой приложение теории парамагнетизма к тому случаю, когда

температура намагничиваемого тела ниже точки Кюри. Однако, полученные таким путем теоретические данные не согласуются с результатами опыта. Объяснение этого заключается в предположении, что теоретические заключения относятся не к большим массам вещества, а к малым областям по величине порядка микрокристалликов. Но эти области отнюдь не должны быть обязательно самими микрокристалликами. Вторая часть теории Вейсса и связывает свойства этих элементарных областей со свойствами вещества в обычных размерах.

Для элементарных областей делается то же основное предположение, что и в теории парамагнетизма. Именно: в добавление к внешнему полю H имеется внутреннее „молекулярное поле“, пропорциональное интенсивности намагничивания. Таким образом эффективное результирующее поле H_e будет

$$H_e = H + NI. \quad (1)$$

В том случае, когда коэффициент молекулярного поля положителен, возможно возникновение самопроизвольного намагничивания в отсутствии внешнего поля. Рассмотрим теперь грамм-молекулу вещества с молекулярным весом m и плотностью ρ . Введем опять величину a , равную

$$a = \frac{\mu H_e}{kT}.$$

Пусть σ — магнитный момент грамм-молекулы вещества при данной температуре, σ_0 — магнитный момент грамм-молекулы при насыщении. При этом, как и раньше (гл. III, 2),

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \operatorname{ctgh} a = \frac{1}{a}. \quad (2)$$

Когда внешнее поле равно нулю, то

$$a = \frac{\mu NI}{kT} = \frac{\sigma_0 N \rho \sigma}{RT m}$$

и

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{mRT}{N \rho \sigma_0^2} a. \quad (3)$$

Состояние намагничивания определяется совместно двумя уравнениями (2) и (3). Графическое представление этих уравнений, дающее и связь их между собой, дано на рис. 9.

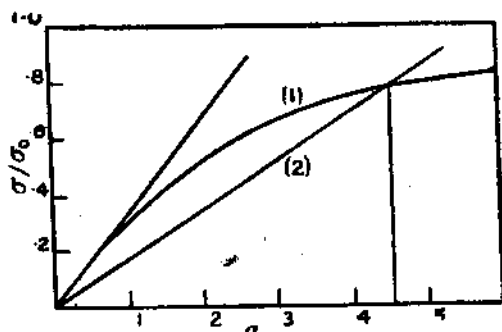


Рис. 9. (1) $\sigma/\sigma_0 = \tanh \frac{1}{a}$; (2) $\sigma/\sigma_0 = (mRT/N\rho\sigma_0^2)a$.

Уравнение (2) дает известную нам кривую Ланжевена. Уравнение (3) — прямую линию, проходящую через начало координат. Наклон этой прямой увеличивается с температурой.

Наклон касательной к кривой Ланжевена в начале координат равен $1/3$. Кривые (2) и (3) пересекаются в начале координат. Кроме того, если наклон прямой (3) меньше, чем наклон касательной в начале координат, т. е. когда

$$\frac{mRT}{N \rho \sigma_0^2} < \frac{1}{3}$$

или

$$T < \frac{N \rho \sigma_0^2}{3 m R}, \quad (4)$$

иначе

$$T < \theta,$$

то должна быть еще одна точка пересечения этих кривых. Эти точки определяют собою условия существования самопроизвольного намагничивания. Можно легко показать, что точка пересечения кривых в начале координат соответствует неустойчивому состоянию вещества.

Наоборот, вторая точка пересечения этих кривых (при $T < \theta$) соответствует устойчивому состоянию самопроизвольного намагничивания. При этом величина θ имеет тот же смысл, что и для парамагнитных тел. С понижением температуры интенсивность намагничивания приближается к насыщению. В самом деле, уравнение (3) можно написать:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{T}{\theta} \cdot \frac{a}{3}. \quad (3a)$$

Величину a можно исключить из (3a) и (2), тогда получим:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = f\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (5)$$

причем $f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ стремится к единице, когда T стремится к нулю, и $f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ стремится к нулю, когда $T \rightarrow \theta$. График функции, $f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ изображен на рис. 10. На том же рисунке представлена экспериментальная кривая $f\left(\frac{T}{\theta}\right)$

для никкеля. Из сравнения этих кривых можно видеть, что хотя общий ход их и одинаков, все же между ними имеется значительное расхождение.

Если элементарные частицы какого-либо тела — будь то молекулы, атомы, ионы — имеют постоянный магнитный момент и если между этими элементарными

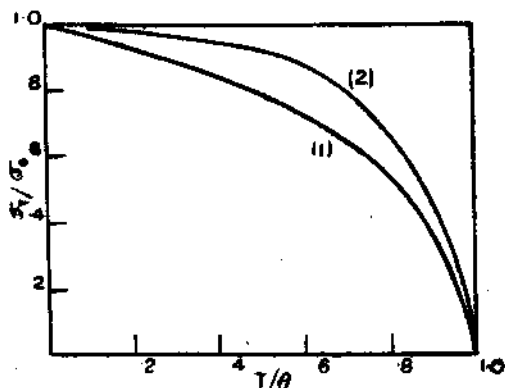


Рис. 10. χ/χ_0 как функция от T/θ . (1) Теоретическая. (2) Наблюдаемая у Ni.

магнетиками имеется положительное молекулярное поле, то теоретически можно утверждать, что выше некоторой свойственной этому телу критической температуры, оно ведет себя, как парамагнитное, и должно следовать закону

Вейсса $\chi = \frac{C}{T - \theta}$. Элементарный магнитный момент этого вещества может быть определен из изменения восприимчивости с температурой из величины C . Константа молекулярного поля N определяется из магнитного момента и критической температуры $\left(\theta = \frac{N\chi_0}{3R} \right)$.

Ниже критической температуры и в отсутствии внешнего поля внутри такого вещества имеется самопроизвольное намагничение. Это намагничение зависит от температуры и приближается к насыщению, когда температура уменьшается до абсолютного нуля. Вейсс и предположил, что обыкновенное ферромагнитное тело как раз состоит из отдельных ограниченных частей, областей, самопроизвольно таким образом намагниченных. Направление намагничения каждой такой области (в отсутствии внешнего поля H) может быть произвольным. И если направления намагничения различных областей распределены беспорядочно, то в результате этого все тело в целом может казаться и ненамагниченным. Когда такое тело подвергается действию внешнего магнитного поля, то действие этого поля заключается главным образом в изменении направления намагничения отдельных областей. Величина же самого намагничения этих областей не может заметно измениться, так как внешние магнитные поля, которые могут быть к телу приложены, вообще говоря, малы по сравнению с молекулярным полем. Можно думать, что каждая элементарная область самопроизвольного намагничения в ферромагнитном теле под действием внешнего поля ведет себя аналогично элементарному кристаллику, например, кристаллику пирротина. Этот последний представляет собой соединение железа с серой — (приблизительно состава) FeS и является также ферромагнитным веществом. Кристаллы пирротина имеют форму шестигранной призмы. Магнитные свойства обыкновенного кристалла несколько сложны. Однако Вейсс показал, что эти свойства легко могут быть объяснены, если предположить, что каждый большой кристалл состоит из элементарных кристалликов, свойства которых

уже довольно просты. Такой элементарный кристаллик имеет лишь одно определенное направление, в котором он очень легко намагничивается. Эта ось „легкого намагничивания“ лежит в так называемой „магнитной плоскости“, параллельной основанию призмы. В нормальном состоянии кристаллик самопроизвольно намагничен вдоль этой оси. Теперь, если в этом же направлении приложить не слишком большое внешнее поле, то намагничение кристаллика не увеличивается. Если приложить магнитное поле в обратном направлении и его постепенно увеличивать, то до тех пор, пока внешнее поле не превзойдет задерживающего поля, намагничение не меняется. Как только внешнее поле превысит задерживающее, намагничение сразу переворачивается, т. е. меняет свой знак, не меняя величины. Кривая гистерезиса, таким образом, представляет собой прямоугольник. Насыщение в обычном смысле достигается приблизительно при поле в 15 гауссов. Если намагничивать кристаллик вдоль оси, лежащей в той же магнитной плоскости, но только под углом в 90° по отношению к первому направлению, то насыщение достигается при значениях внешнего поля около 7 300 гауссов. Наконец, в направлении, перпендикулярном к магнитной плоскости, для насыщения необходимо уже поле около 150 000 гауссов.

Если теперь, возвращаясь к обычному ферромагнитному веществу, предположить, что это вещество состоит из отдельных элементарных областей, самопроизвольно намагниченных, если направления намагничения этих областей распределены в пространстве беспорядочно и если предположить, что поведение таких областей под влиянием внешнего поля аналогично поведению элементарных кристалликов пирротина, то общий ход намагничения

ферромагнитного тела под влиянием внешнего поля можно объяснить, по крайней мере, качественно. На рис. 11 показаны последовательные стадии намагничивания. Стрелки представляют собой направления намагничивания отдельных областей.

Пусть H_c — коэрцитивная сила элементарной области. Далее, проекция намагничивания такой области на направление поля пусть будет противоположна полю. Когда при возрастании поля составляющая его в направлении

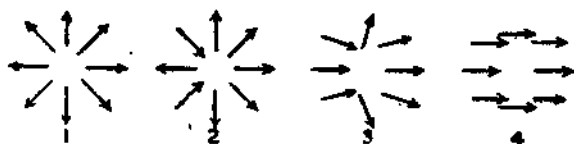


Рис. 11. Намагничивание ферромагнитного тела под влиянием внешнего поля. Стрелки показывают направления намагничивания отдельных областей; фиг. 1 — 4 — последовательные стадии намагничивания.

намагничивания делается равной H_c или H будет равно $\frac{H_c}{\cos \theta}$, то направление намагничивания области изменится на обратное. Вначале влияние внешнего поля будет довольно слабым. Намагничивание возрастает с полем медленно. Далее, по мере усиления поля его влияние возрастает, все большее количество элементарных областей меняет направление своего намагничивания. Это соответствует крутой, необратимой части кривой намагничивания. При дальнейшем увеличении внешнего поля намагничивание снова начинает возрастать все медленнее и медленнее, что соответствует уже обратной части кривой намагничивания. Эта часть намагничивания производится по-

воротом направления магнитного момента внутри каждой области. Устанавливается истинная интенсивность намагничивания, соответствующая данной температуре и данному результирующему полю (внешнему и внутреннему молекулярному). Для различных элементарных областей величина коэрцитивной силы должна быть различной и притом, как можно думать на основании некоторых заключений, она должна быть большой. Однако, современные теоретические представления не позволяют в данном случае сделать какие-либо количественные заключения.

Гиромагнитный эффект.

Если приписывать магнетизм вещества орбитальному движению электронов, то намагничение какого-либо тела должно сопровождаться изменением его момента вращения, как это было установлено еще в 1908 г. О. У. Ричардсоном. При этом соотношение между магнитным моментом μ и механическим моментом j для электрона, движущегося по орбите, таково:

$$\mu = \frac{e}{2mc} j. \quad (6)$$

Пусть вообще R означает отношение $\frac{j}{\mu}$ для элементарного магнетика. Таким образом для орбитального электрона

$$R = \frac{j}{\mu} = \frac{2mc}{e} = -1,13 \times 10^{-7}. \quad (7)$$

Следовательно, при намагничении какого-либо стержня до величины M он приобретает некоторый момент вращения J , так что

$$J = -RM. \quad (8)$$

Так как величина R очень мала, то опытную проверку этого явления удобнее всего производить на ферромагнитных веществах, у которых M велико. Но и в этом случае эксперимент представляет большие трудности. Нужно принимать большие предосторожности, чтобы исключить посторонние явления, которых может быть больше, чем самый исследуемый эффект. Методика эксперимента в наиболее простом виде такова: исследуемое ферромагнитное вещество в форме стержня подвешивается в намагничивающей катушке, ось которой совпадает с направлением оси стержня и нити подвеса. При намагничивании стержень поворачивается на некоторый угол. Момент вращения определяется из угла поворота и момента инерции стержня. Можно, конечно, пользоваться и другой методикой. До настоящего времени были исследованы все ферромагнитные вещества — железо, никель, кобальт, ферромагнитные сплавы (в том числе и Гейслеровы), магнетит. Для всех их оказалось, что в пределах ошибок наблюдений отношение механического момента к магнитному равно половине ожидаемого на основании предположения, что причиной магнетизма является орбитальное движение электронов.

Обратные эксперименты, в которых измерялось намагничивание, производимое вращением стержня, дали те же результаты, что и прямые опыты с измерением момента вращения.

$$R_{\text{exp}} = \frac{mc}{e} \quad (9)$$

или

$$\frac{\mu}{j} = 2 \left(\frac{e}{2mc} \right). \quad (9a)$$

Величина $\frac{\mu}{j}$, выраженная через $\frac{e}{2mc}$, представляет собой не что иное, как множитель Ланде — g (см. гл. I, ур-ия 7 и 8). Таким образом значение величины g для элементарных магнетиков оказывается равным двум. Этим подтверждается гипотеза, что причиной ферромагнетизма является осевой момент электронов. На основании этих опытов не обязательно считать, что элементарными магнетиками являются так называемые свободные электроны. Можно думать, что скорее здесь играют роль внутренние электроны в атомах или ионах.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ МОМЕНТЫ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТЕЛ.

Интенсивность намагничивания обычных парамагнитных тел приближается к насыщению только при очень низких температурах и в очень высоких полях. Что же касается ферромагнитных тел, то они, так сказать, создают свое собственное поле, действие которого сказывается уже при сравнительно слабых внешних полях. При увеличении внешнего поля, действующего на ферромагнитное тело (которое сначала совсем не было намагничено), магнитный момент последнего сначала слабо возрастает, затем растет все быстрее и быстрее. Наконец, при довольно сильных внешних полях рост намагничивания с полем слабеет и становится линейным. Экстраполяция линейной части кривой к нулевому значению поля дает значение спонтанного намагничивания, соответствующего данной температуре. На фиг. 12 представлено несколько кривых намагничивания никкеля при различных температурах.

Из измерений магнитного момента при низких температурах можно оценить величину самопроизвольного

(спонтанного) намагничения (фиг. 12) при абсолютном нуле, что соответствует величине насыщения в том смысле, как это понимает Ланжевен. А это соответствует полному параллелизму элементарных магнетиков. Предполагая, что таковыми являются атомы вещества, можно вычислить непосредственно из интенсивности

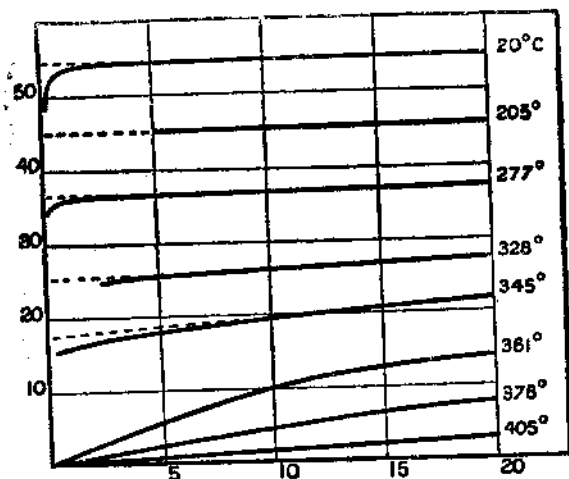


Рис. 12. Магнитные изотермы никкеля.

намагничения I_0 грамм-атомный момент σ_A . Пусть ρ — плотность вещества, A — его атомный вес. Тогда

$$\sigma_A = \frac{I_0 A}{\rho}. \quad (10)$$

Отсюда можно определить число магнетонов Вейсса на атом

$$\rho = \frac{\sigma_A}{1123,5}. \quad (11)$$

Это число можно получить и иным путем, из наклона

кривой $\frac{1}{\chi} = f(T)$ при температуре выше точки Кюри.

При этом получим:

$$\mu = \frac{\sqrt{3RC_A}}{1123,5} = 14,07 \sqrt{C_A}. \quad (12)$$

На рис. 13 показаны величины магнитного момента на атом, полученные из измерений насыщения для трех

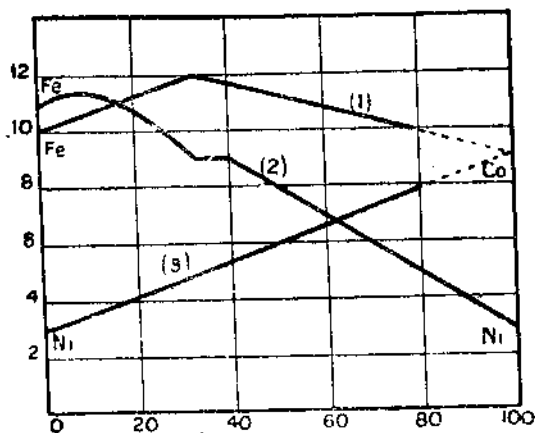


Рис. 13. Магнитный момент на атом в ферромагнитных сплавах (вычисленный из насыщения при низких температурах). (1) Fe — Co; (2) Fe — Ni; (3) Ni — Co.

ферромагнитных элементов и их двойных сплавов. Особенности точек этих кривых соответствуют простому отношению между числами атомов в сплаве.

На рис. 14 представлена обратная величина восприимчивости в функции температуры, выше точки Кюри. Здесь обращают на себя внимание резкие изменения в ходе кривой для железа. Следует при этом отметить, что γ -железо кристаллизуется в форме кубов с центри-

рованными гранями, α -железо и δ -железо (ниже точки Кюри) — в форме пространственно центрированного куба. Хотя при переходе через точку Кюри и происходит изменение магнитных свойств, однако при этом не изменяется кристаллическая структура.

Ниже в табл. XI приведены значения магнитного момента на атом, вычисленные из изменения парамагнитной восприимчивости в различных интервалах темпе-

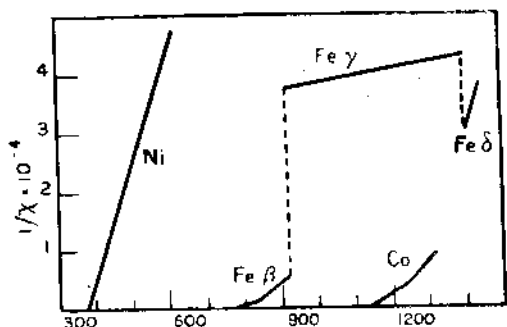


Рис. 14. Изменение обратной восприимчивости $\frac{1}{\chi}$ ферромагнитных веществ выше точки Кюри.

ратуры. В этой же таблице приведены значения величины θ в ур-ии

$$\chi = \frac{C}{(T \cdot \theta)}$$

Из сравнения табл. XI и рис. 13 видно расхождение данных для величины p , полученных, с одной стороны, из измерений интенсивности насыщения и, с другой стороны, из парамагнитной восприимчивости. Это расхождение можно было бы приписать изменению структуры вещества. Такое изменение иногда имеет место (переход β -

Таблица XI.

Магнитные константы для Fe, Co, Ni выше точки Кюри.

		Темп. °C	θ	ρ
Fe	β_1	774 — 828	1047	20,9
	β_2	828 — 920	1063	17,4
	γ	920 — 1395	—1340	28,2
	δ	1395 —	1543	7,05
Co	β_1	1170 — 1241	1404	15,9
	β_2	1241 — 1303	1422	14,55
Ni	β_1	412 — 900	645	8,02
	β_2	900 —	—	8,96

железа в γ -железо). Но все же доказательств того, что при переходе через точку Кюри структура меняется, как уже говорилось выше, нет. Можно обойти затруднение иначе, предположив, однако, что с каждым атомом всегда связан один и тот же момент.

Результаты исследования сплавов (рис. 12) наводят на мысль, что магнитные свойства часто обусловлены целыми группами атомов. Эти группы притом могут и не играть какой-либо особой роли в определении кристаллической структуры вещества. Эти группы содержат некоторое минимальное число атомов, между которыми произошел обмен электронов. Одни атомы потеряли электроны, другие их приобрели. Эти группы имеют тот же средний магнитный момент на атом, что и наблюдаемый средний момент всего тела в целом.

Пусть в такой группе имеется n атомов. Моменты этих атомов обозначим через $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_n$. Средний

момент на атом, полученный из интенсивности насыщения, пусть будет p_s . Средний момент, полученный из парамагнитной восприимчивости, пусть будет p_p . В таком случае p_s есть арифметическое среднее моментов отдельных атомов (так как магнитные моменты последних параллельны друг другу), а p_p есть корень квадратный из среднего квадратичного значения этих моментов (как можно видеть из уравнений 4, 5 и 12 гл. III).

$$p_s = \frac{1}{n} \sum p_i \quad (13)$$

$$p_p = \sqrt{\frac{\sum p_i^2}{n}} \quad (14)$$

И хотя значения магнитных моментов атомов могут оставаться постоянными, значения p_s и p_p могут быть различными. В виде примера можно привести никкель, для которого $p_s \approx 3$ и $p_p \approx 8$. Излом на кривой для сплава Fe—Ni (рис. 12), соответствующий составу Fe_3Ni_2 , как раз наводит на мысль, что магнитный момент в данном случае определяется этой группой из 5 атомов. Отсюда результирующий момент тела должен быть равен сумме моментов отдельных атомов, умноженной на единицу Бора или, приблизительно, на пять вейсовских единиц. Если теперь предположим, что в каждой группе из 5 атомов никкеля имеется 3 атома с нулевым моментом, один атом с моментом в один магнетон Бора и один атом с моментом в два магнетона Бора, то получим:

$$p_s = \frac{1}{5} [(3 \times 0) + (1 \times 5) + (1 \times 10)] = 3. \quad (13a)$$

Вероятно, что при низких температурах в твердом теле только один из электронных осевых моментов яв-

ляется эффективным. Никелевый атом с 28 электронами в нормальном состоянии образует замкнутую диамагнитную конфигурацию. Одновалентный ион никкеля Ni^+ имеет момент в один магнетон Бора. Двухвалентный ион Ni^{++} имеет момент в два магнетона. Таким образом результаты измерений при низких температурах легко объясняются в предположении, что в группе из 5 атомов имеется 3 Ni , 1 Ni^+ и 1 Ni^{++} . Можно, конечно, эти группы подобрать и иначе, так чтобы они имели тот же средний магнитный момент. Смысл самой идеи заключается в возможности расчета парамагнитной восприимчивости таких же групп атомов при высоких температурах. При этом может иметь место и частичное влияние орбитальных моментов. Магнитные моменты, связанные с Ni^{++} , Ni^+ и Ni будут приблизительно те же, что и полученные из измерений парамагнитных ионов с 26, 27 и 28 электронами (см. табл. VIII гл. III), именно 16, 9 и 0. Отсюда получаем значение p :

$$p = \sqrt{\frac{16^2 + 9^2}{5}} = 8,2. \quad (14a)$$

Эта величина хорошо согласуется с наблюдаемой ($p=8,0$). Таким образом разница в магнитном моменте, полученном из величины насыщения и из парамагнитной восприимчивости, может быть объяснена. При этом нет необходимости предполагать какое-либо изменение в числе и свойствах элементарных носителей магнитного момента. Все дело сводится к соответствующей ионизации внутри групп атомов.

Выше было отмечено, что экспериментальная кривая для изменения интенсивности намагничивания никкеля с температурой не согласуется с теоретической кривой (рис. 10).

Здесь можно заметить, что квантовая теория вместе с вышеизложенным предположением о группах атомов ликвидирует и это несогласие.

С современной точки зрения ферромагнетизм приписывается осевым моментам электронов в атомах и ионах. Осевые же моменты свободных электронов нормально могут давать лишь слабый парамагнетизм (см. гл. V). Представление об осевом моменте электронов прекрасно согласуется с измерениями гиромангнитной аномалии. Эти „ферромагнитные“ электроны, согласно теории ферромагнетизма Гейзенберга (которая будет рассмотрена несколько ниже), не являются свободными электронами.

Магнето-тепловые явления.

Теплоемкость железа и других ферромагнитных материалов при переходе через точку Кюри резко меняется. Согласно теории Вейсса, ферромагнитное тело ниже точки Кюри самопроизвольно намагничено, хотя оно и не обнаруживает этого. При изменении температуры тела происходит изменение его магнитной энергии. Это изменение связано с появлением некоторой добавочной теплоемкости S_M . Пусть U_M — магнитная энергия на единицу массы вещества; H_i — молекулярное поле.

$$U_M = -\frac{1}{\rho} \int H_i dI = -\frac{1}{\rho} \int N I dI = -\frac{1}{2\rho} \frac{N I^2}{\rho} \quad (15)$$

Та часть теплоемкости вещества, которая обусловлена изменением магнитной энергии, равна:

$$S_M = \frac{dU_M}{dT} = -\frac{1}{2} \frac{N}{\rho} \frac{dI^2}{dT}. \quad (16)$$

Выше точки Кюри самопроизвольное намагничивание отсутствует, так что $U_M = 0$. При приближении к точке

Кюри со стороны низких температур самопроизвольное намагничение постепенно уменьшается все быстрее и быстрее, поэтому теплоемкость достигает около точки Кюри максимума и затем падает до нормальной величины, соответствующей отсутствию ферромагнетизма.

Это изменение теплоемкости было измерено Вейссом и другими. Качественно результаты измерений согласуются с приведенной теорией. Так, например, для манган-арсенида (ферромагнитное вещество с температурой Кюри около 45°C) Бэтс¹ нашел, что теплоемкость достигает максимума и затем падает до нормальной величины на протяжении всего нескольких градусов. Однако, тщательные исследования Сёксмиса и Поттера² показали, что это изменение происходит не всегда так быстро, как это требуется теорией. Так, для никкеля падение теплоемкости происходит на протяжении 25° за точкой Кюри. Причина такого расхождения между теорией и экспериментом не ясна, хотя во многих случаях теория самопроизвольного намагничения дает простое объяснение экспериментальных фактов.

Дальнейшее подтверждение теория ферромагнетизма получила при исследовании магнето-калорического эффекта, открытого Вейссом. Явление это заключается в том, что намагничение ферромагнитного вещества внешним полем сопровождается обратимым изменением температуры этого вещества. Не следует однако смешивать этого явления с температурным изменением, связанным с гистерезисом. Это последнее является необратимым. Кроме того, изменение температуры при одном цикле гистерезиса

¹ L. F. Bates. Proc. Roy. Soc. 117, 680 (1928).

² W. Sucksmith and H. H. Potter. Proc. Roy. Soc. 112, 157 (1926).

зиса не превышает нескольких тысячных градуса, магнето-калорическое же изменение может быть порядка одного градуса.

Пусть при изменении внешнего поля на ΔH температура намагничиваемого тела изменяется на ΔT . В таких случаях при помощи простого термодинамического рассуждения можно показать, что

$$\Delta T = - \frac{T}{S} \frac{1}{\rho} \frac{dI}{dT} \Delta H. \quad (17)$$

Изменение температуры будет наибольшим в точке Кюри, где $\frac{dI}{dT}$ наибольшее. Это действительно подтверждается опытом.

При помощи ур-ия (17) можно вычислить теплоемкость вещества, задавая экспериментально найденные величины для $\frac{\Delta T}{\Delta H}$ и $\frac{\Delta I}{\Delta T}$. Вычисленная таким образом величина теплоемкости вполне удовлетворительно согласуется с непосредственно определенной (рис. 15).

Существенно, что магнето-калорическое изменение температуры происходит только при истинном изменении намагничивания, а не при изменении направления намагничивания элементарных областей. Если интенсивность намагничивания не очень мала, то изменение температуры пропорционально квадрату изменения намагничивания.

$$\Delta T = A (I^2 - I_0^2). \quad (18)$$

Константа I_0 представляет собой интенсивность самопроизвольного намагничивания элементарных областей. Из ур-ия (18) можно таким образом получить величину этого намагничивания при различных температурах. Эта величина хорошо согласуется с тем результатом, который

получается из кривых намагничивания в сильных полях при экстраполяции к нулевому полю.

Истинная величина уменьшения теплоемкости в точке Кюри представляет большой интерес в некоторых отношениях. Пусть A — атомный вес вещества, n — число элементарных магнетиков на атом. Тогда по классическим представлениям, предполагая, что все ориентации

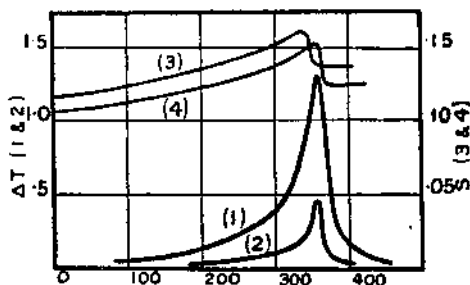


Рис. 15. Кривые (1) и (2) — магнито-калорический эффект в никеле.

1. $\Delta H = 17,775$ гаусс.

2. $\Delta H = 4,160$ гаусс.

Кривые (3) и (4) — теплоемкость никеля: (3) — вычисленная из магнито-калорического эффекта; (4) — измеренная калориметрически.

элементарных магнетиков равновероятны, можно показать, что приблизительно

$$\Delta S = -\frac{5nR}{2A}. \quad (19)$$

Если же, согласно современным воззрениям, признать, что ферромагнетизм обусловлен осевыми моментами электронов, причем направление момента элементарного маг-

нитика может либо совпадать с направлением поля, либо быть ему прямо противоположным, то получаем

$$\Delta S = -\frac{3n'R}{2A}. \quad (19a)$$

Здесь n' — число электронов на атом, участвующих в магнетизме.

В табл. XII представлены числа n и n' , вычисленные из изменения теплоемкости по формулам (19) и (19a).¹

Таблица XII.

	ΔS калорий на градус на грамм	$\Delta \Delta S$ калорий на градус на грамм атом	n	n'
Никкель	0,37	2,21	0,43	0,74
Железо	0,122 (?)	6,8	1,36	2,27

Выше было показано, что магнитные свойства никкеля легко интерпретируются, если предположить, что на каждые 5 атомов имеется 3 „магнитных“ электрона. При этом n' должно быть равно 0,6. Для железа должно быть 7 „магнитных“ электронов на каждые 3 атома, причем $n' = 2,33$.

Не так давно Дорфманом и Янусом было произведено измерение электродвижущей силы термоэлемента, содержащего никкель и немагнитный металл, в зависимости от температуры.² Из этого измерения было вычислено изменение удельной теплоемкости электронов при переходе через точку Кюри. И на основании этих вычислений было сделано заключение, что полное

¹ R. H. Fowler and P. Kapitza Proc. Roy. Soc. 124,1 (1929).

² J. Dorfman und R. Jaanus, Zeits. f. Phys. 54, 277 (1929).

изменение теплоемкости в точке Кюри должно быть приписано только так называемым „свободным“ электронам, т. е. электронам проводимости, но никак не ионам и не атомам. Таким образом смысл заключения сводится к тому, что в ферромагнетизме повинны те же электроны, которые несут электрический ток в металле. Несомненно, что изложенный только что метод решения проблемы о природе элементарного магнетика представляет большой интерес. Что же касается того вывода, который при этом делается, то прежде, чем принять его, необходимо произвести еще дальнейшие как экспериментальные, так и теоретические исследования в данном направлении.

Изменения намагничивания с полем.

До сих пор мы имели дело с теми свойствами ферромагнитных веществ, которые связаны с самопроизвольным намагничиванием. Величина этого последнего, как мы видели, может быть найдена хотя бы из величины насыщения в сравнительно сильных полях. Что же касается свойств ферромагнитного вещества в относительно слабых намагничивающих полях, то они также представляют большой интерес, преимущественно прикладного характера. Поэтому не будет лишним дать хотя бы общий обзор этих свойств.

На рис. 16 представлена типичная кривая намагничивания в зависимости от приложенного внешнего поля.

Предполагается, что образец был первоначально не намагничен. При постепенном увеличении магнитного поля намагничивание увеличивается сначала слабо (часть *AB* кривой), затем гораздо быстрее (*BC*). Затем, наконец, опять медленно, приближаясь к значению насыщения (*CD*).

Для начальной части кривой восприимчивость вещества можно выразить эмпирической формулой

$$\chi = \frac{I}{H} = \chi_0 + bH. \quad (20)$$

Здесь χ — так называемая начальная восприимчивость, b — постоянная величина.

Величина начальной проницаемости μ_0 ($\mu_0 = 1 + 4\pi\chi_0$) изменяется от 40 для твердой стали до значения 8 000

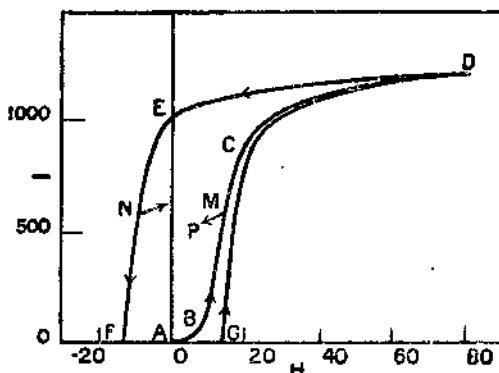


Рис. 16. Изменения намагничения с полем.

для некоторых железо-никелевых сплавов. При значениях поля, соответствующих крутой части кривой намагничения, проницаемость достигает максимума, затем постепенно уменьшается. Значения максимальной проницаемости для некоторых материалов приведены в табл. XIII.

Чем больше начальная проницаемость вещества, тем слабее поле, при котором достигается насыщение. Если, дойдя до некоторой величины и соответственно намагнитив вещество, магнитное поле начинает уменьшаться, то намагничение изменяется уже по кривой DEF . При

циклическом изменении поля и в пределах $+H$ и $-H$ получается кривая гистерезиса, верхняя часть которой изображена на рис. 16 (*GDEF*).

Если вещество было намагничено до насыщения и затем поле уменьшено до нуля, то намагничение, сохранившееся в веществе, известно под названием остаточного намагничения I_r или остаточной индукции B_r ($B_r = 4\pi I_r$). На рис. 16 этому соответствует ордината *OE*. Величина обратного поля, которое необходимо для того, чтобы довести намагничение до нуля, называется коэрцитивной силой, H_c .

В процессе намагничения в веществе происходят как обратимые, так и не обратимые изменения. Совокупностью этих изменений и обусловлен сложный характер кривой намагничения. Согласно изложенной выше теории, при необратимых изменениях направление намагничения элементарной области изменяется сразу на большой угол (возможно даже на 180°). При обратимых изменениях направление намагничения меняется постепенно с усилением поля. В результате этих изменений под влиянием внешнего поля и поля, создаваемого самими намагниченными областями, намагничение принимает равновесное направление. Интенсивность намагничения отдельных областей также слегка увеличивается, поскольку к действию молекулярного поля прибавляется действие внешнего поля.

Обратимые и необратимые изменения при некоторых определенных условиях могут быть разделены. Пусть данное вещество намагничено до величины, изображенной на рисунке точкой *M*. При уменьшении поля на малую величину δH намагничение изменяется также на малую величину δI , изображенную отрезком *MP*. Если

теперь опять увеличить поле на δH , то кривая MP повторяется, то есть мы имеем обратимый процесс. Аналогично происходит изменение намагничения с полем и в других точках кривой намагничения, скажем, N .

Отношение $\frac{\delta I}{\delta H}$ при этих условиях называется обратной восприимчивостью, χ_r .

Обратимая восприимчивость зависит только от интенсивности намагничения (будучи равной, например, в точках M и N). Величина обратной восприимчивости имеет максимум при $I=0$ (она равна при этом χ_0) и быстро уменьшается до нуля, когда намагничение приближается к насыщению. Кривая, выражающая зависимость $\frac{\chi_r}{\chi_0}$ от

$\frac{I}{I_\infty}$ (I_∞ — величина намагничения при насыщении), приблизительно одна и та же для различных ферромагнитных веществ.

Теперь, что касается необратимых изменений, то они имеют место главным образом на крутой части кривой намагничения. Здесь, при плавном изменении поля, намагничение может изменяться резкими скачками. Величина этих резких изменений, как можно думать, зависит от размеров областей, в которых происходит внезапное изменение направления намагничения. Такие резкие изменения намагничения впервые наблюдались Баркгаузеном в 1919 г. Позже это явление было более детально исследовано Форрером¹ при помощи магнетометра специальной конструкции с ничтожной инерцией. При этом было обнаружено, что, например, для особым

¹ R. Forrer. Journ. de Phys. 7, 109 (1926).

образом обработанного никкеля величина скачков может достигать значительной доли максимального намагничения. Кроме того, из величины этих скачков можно было получить представление и о размерах областей, в которых происходят эти внезапные изменения намагничения. Между размерами этих областей и размерами кристаллических зерен вещества никакой связи не было найдено. В заключение однако нужно заметить, что весь этот вопрос в целом требует более полных исследований.

В результате необратимых процессов, происходящих в веществе, при намагничении последнего затрачивается некоторая работа. Величина этой работы, которая теряется в одном кубическом сантиметре вещества при одном циклическом перемагничивании, определяется площадью, образованной замкнутой петлей гистерезиса. Эта работа

$$W = \int H dl = \frac{1}{4\pi} \int H dB \quad (21)$$

превращается в тепло и известна под именем „потерь на гистерезис“.

Соотношение между этой работой и максимальной индукцией примерно выражается эмпирической формулой Штейнметца, имеющей весьма широкое применение

$$W = \eta B^{1.6}. \quad (22)$$

Хотя количество теплоты, выделяемой в веществе при одном перемагничивании, и очень мало, все же в случае, например, быстропеременных полей, приложенных к веществу, нагревание его может быть весьма значительным. Поэтому часто бывает необходимо, чтобы потери на гистерезис были, насколько это возможно, малы.

Если ферромагнитное вещество подвергается действию переменного магнитного поля, то к потерям на гистерезис прибавляются очень значительные потери на токи Фуко, которые также должны быть сведены до минимума.

В настоящее время еще невозможно построить какой-либо количественной теории явлений гистерезиса. В том случае, если ферромагнитное вещество является материалом для постоянных магнитов, необходимо, чтобы остаточное намагничение было возможно большим. Постоянные магниты всегда имеют воздушный зазор большей или меньшей величины. Поэтому они подвержены влиянию размагничивающего действия концов, отчего остаточное намагничение всегда уменьшается. И нужно, чтобы это уменьшение было возможно меньшим, т. е. чтобы кажущееся остаточное намагничение было возможно больше приближалось к истинному. А для этого необходима возможно большая величина коэрцитивной силы.

Качество материала для постоянных магнитов тем выше, чем больше B_r и H_c . Очень часто об этих материалах судят по величине произведения $B_r \times H_c$. Таким образом материал с малой величиной потерь на гистерезис для постоянных магнитов непригоден (но он пригоден для трансформаторов). В реальных материалах большое остаточное намагничение обычно связано с малой коэрцитивной силой и наоборот. Поэтому найти материал и с большим остаточным намагничением и с большой коэрцитивной силой представляет собой очень важную техническую проблему.

В настоящее время имеют широкое распространение высокоуглеродистая и вольфрамовая сталь. Для коротких магнитов наиболее подходящим материалом яв-

ляется кобальтовая сталь, коэрцитивная сила которой доходит до 240 гауссов.

Характерные величины для некоторых материалов приведены в табл. XIII.

Таблица XIII.

Магнитные константы некоторых ферромагнитных материалов W — потери на гистерезис в эргах на см^3 при $B_{\text{max}} = 10\,000$.

Материал	$4\pi I_{\text{max}}$	B_r	H_c	W	$H_c \times B_r \times 10^{-4}$	μ_{max}
Электролитическое железо.	21 600	10 850	0,37	840	0,4	—
Динамное железо	21 420	11 050	0,37	1 400	0,4	14 800
Чугун	16 420	5 100	11,4	30 000	5,8	240
Углеродистая сталь (1% C)	18 400	7 000	60	—	42	—
Вольфрамов. сталь (1% C, 5% W)	—	10 400	62	—	65	—
Кобальтов. сталь (36% Co)	—	9 310	227	—	211	—
Кремнистая сталь (4% Si)	19 700	7 830	0,47	1 600	0,4	7 500
Никкель	6 400	3 340	1,6	—	0,5	1 120
Кобальт	17 700	3 100	12	—	3,6	175
Железо-никкель (78% Ni, пермаллой). . . .	10 500	5 500	0,05	200	0,03	7 400
Железо-кобальт Fe ₂ Co	23 680	8 230	2,7	—	2,2	—
Сплав Гейслера (61% Cu, 24% Mn, 15% Al) .	4 100	2 550	7,3	—	1,8	—

Максимальная величина намагничения зависит от химического состава материала. Что же касается остальных величин, то они зависят и от состава и от термической и механической обработки и должны рассматриваться, как типичные величины именно данного конкретного образца. Здесь не будет уместным детально обсуждать магнитные свойства различных материалов и способы их обработки. Для этого может быть рекомендована техническая литература. Лишь остановимся на нескольких наиболее интересных материалах. Прежде всего, что касается железа, то следует помнить, что этим термином обычно обозначают не только химически чистый металл, но также и продажный материал, который всегда содержит большое количество примесей. Магнитные, а также и другие свойства железа сильно зависят даже от самых малых количеств примесей, а также и от того, как эти примеси с железом связаны, т. е. от способа приготовления и последующей обработки. В этом отношении особенно детально исследована углеродистая сталь. Исследование влияния кремния, вольфрама, хрома, марганца на магнитные свойства привело к открытию новых материалов, имеющих огромное техническое значение. Исследование двойных сплавов привело к открытию железо-кобальта. Величина намагничения его на 10% больше, чем намагничение каждого из составляющих. Поэтому железо-кобальт является особенно подходящим материалом для полюсных наконечников мощных электромагнитов. Далее, это изучение сплавов привело к открытию пермаллоя, сплава железа с никкелем. Этот сплав имеет ненормально высокую начальную проницаемость и намагничивается почти до насыщения уже в земном поле.

Далее, интересно то, что в 1898 г. Гейслером были открыты ферромагнитные сплавы из неферромагнитных материалов. Ферромагнитными оказались некоторые из двойных сплавов марганца. Также оказались ферромагнитными и некоторые тройные сплавы, причем можно думать, что в этих тройных сплавах для ферромагнетизма необходимо, чтобы в них входили марганец и медь. В качестве же третьей компоненты могут быть взяты различные элементы. Наиболее же магнитным сплав оказывается в том случае, если этой третьей компонентой является алюминий, причем насыщение получается наибольшим при 13% (весовых) Al. Гейслер высказал предположение, что элементарными магнетиками в этом сплаве являются группы атомов вида $Al_x(Cu, Mn)_{3x}$ — с одним атомом Al на три атома Cu и три атома Mn. Нужно заметить, что Mn и Cu являются соседями ферромагнитных элементов в периодической системе (марганец стоит перед Fe, медь за никкелем). Поэтому кажется вероятным, что благодаря перераспределению электронов в группе атомов типа $Al_x(Cu, Mn)_{3x}$ электронные конфигурации аналогичны таковым в ферромагнитных элементах. А это обстоятельство и влечет за собою ферромагнетизм сплава.

Монокристаллы.

В последнее время с развитием техники получения больших монокристаллов появилась возможность изучения монокристаллов ферромагнитных веществ. Железо, имеющее структуру пространственно центрированного куба, было исследовано Бекон, Уэбстером, Хонда и Кэя и Герлахом. Никкель, имеющий структуру куба с центрированными гранями, исследовался Сёк-

сми сом, Поттером и Бродвеем и Кэя.¹ Результаты этих исследований в общем согласуются между собой. Имеются расхождения только в деталях. Эти расхождения вероятно обусловлены влиянием примесей и механической обработки. Остановимся кратко на некоторых исследованиях.

Уебстер придавал образцам форму диска диаметром около 4,5 мм и толщиной около 0,36 мм. Плоскость диска была параллельна плоскости (1,0,0). Намагничивание достигало насыщения в поле 1 000 гауссов. Величина насыщения была около 1 620, причем эта величина во всех направлениях одна и та же. При намагничивании непосредственно ниже насыщения величина намагничивания в некотором данном поле вдоль четверной оси превышает намагничивание вдоль диагональной приблизительно на 15%. Железо, как уже упоминалось, имеет кубическую структуру. Несмотря на это, обнаружено существование составляющей намагничивания, перпендикулярной полю, которая изменяется при повороте диска. Эта составляющая имеет также период в 90° и равна нулю вдоль одной из кристаллографических осей. Наличие такой составляющей намагничивания можно принять, как указание на присутствие внутреннего магнитного поля. Максимальная величина этого поля достигает 600 гауссов. Не следует однако смешивать это поле с вейссовым молекулярным полем, величина которого гораздо больше. Это гипотетическое магнитное поле, как показал Ма-

¹ W. L. Webster. Proc. Roy. Soc. 107, 496 (1925); K. Konda and S. Kaya. Sc. Rep. Tohoku Univ. 15, 721 (1926); W. Gerlach. Zeits. für Phys. 38, 828 (1926), 39, 327 (1926); 44, 279 (1927); W. Sucksmith and H. H. Potter. Proc. Roy. Soc. 117, 471 (1928); S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. 17. 1 (1928).

х а я н и¹, может быть объяснено чисто магнитным взаимодействием элементарных магнетиков в кристаллической решетке, и роль его заключается в создании некоторого различия магнитных свойств по различным направлениям. Для никкеля получились аналогичные результаты.

В опытах Герлаха исследовались монокристаллы цилиндрической формы длиной до 3 см. В некоторых из них кристаллографические оси были наклонены под не-

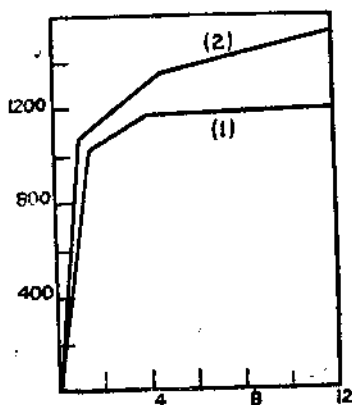


Рис. 17. Изменение намагничивания с полем: (1) по диагональной и (2) — тетрагональной оси кристалла железа.

большим углом к оси цилиндра. Поэтому могли быть получены кривые намагничивания для различных направлений. Некоторые типичные кривые представлены на рис. 17. Вдоль диагональной оси насыщение (1710 ± 8) достигалось при силе поля в 600—800 гауссов; вдоль тетрагональной оси для насыщения достаточно уже силы поля всего в 150 гауссов. Разница в величине намагничивания

¹ G. S. Mahajan, Phil. Trans. 228, 63 (1929) и еще лучше см. Акулов, Zeits. für Phys. (1929).

непосредственно ниже насыщения по различным направлениям согласуется с данными Уебстера. Наилучшие образцы имели очень высокую начальную проницаемость и очень малый гистерезис. В некоторых образцах остаточная индукция параллельно диагональной оси была меньше 50, коэрцитивная сила не превосходила 0,05 гауссов.

Изложенные опыты вполне подтверждают тот взгляд, что элементарные вейссовские области намагничивания не могут быть отождествлены с кристаллами; но что „идеальность“ кристалла зависит от того, в какой степени решетка не испорчена и в какой мере отдельные вейссовские области сомкнуты друг с другом.¹

В отличие от кристаллов пирротита в ферромагнитных кристаллах отсутствует направление особенно легкого намагничивания. Но высокое значение начальной проницаемости находится в соответствии с представлением, что в кристалле имеются области, внутри которых господствует самопроизвольное намагничение, по своей величине соответствующее данной температуре. Надо еще заметить, что кристаллы не отличаются полным совершенством. Их свойства могут существенно отличаться от свойств идеального кристалла, ибо несовершенства различного типа могут весьма сильно влиять на магнитные свойства.

Магнето-механические явления.

Известно, что геометрические размеры ферромагнитного образца при намагничении изменяются. К настоя-

¹ *Прим. ред.* При отсутствии внешнего поля в совершенном кристалле области спонтанного намагничивания ориентируются противоположно друг другу. Френкель и Дорфман (*Nature*. August, 23 1930) объяснили впервые это явление действием чисто магнитных сил между областями.

шему времени накопилось большое количество экспериментального материала, относящегося в частности к изменению длины образца в магнитном поле, а также и к прочим родственным магнито-механическим явлениям. Однако нельзя сказать, чтобы весь этот материал дал что-либо существенное для понимания внутренней природы намагничения. Отчасти это происходит потому, что исследования производились над обычными мелкокристаллическими материалами, которые имеют неопределенную

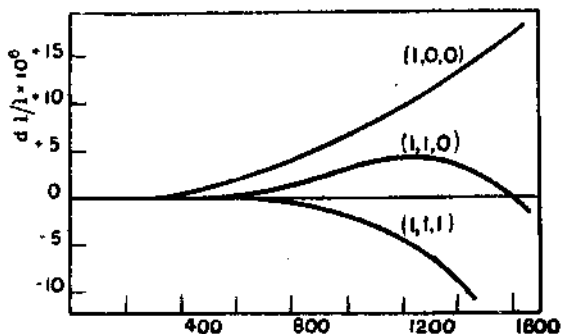


Рис. 18. Изменение длины с намагничением в продольном поле по различным осям кристалла железа.

и непостоянную структуру. Исследования магнетострикции монокристаллов, произведенные недавно Уебстером,¹ а также Хонда и Машияма,² обещают как будто дать более определенные сведения в этом направлении. Результаты исследования Уебстера для монокристаллов железа представлены на рис. 18.

Из этих опытов можно заключить, что в явлении изменения длины основную роль играет непосредственно

¹ W. L. Webster. Proc. Roy. Soc. 109, 570 (1925).

² K. Honda and Y. Mashiyama. Sc. Rep. Tohoku Univ. 15, 755 (1926).

величина намагничения, а не приложенное магнитное поле. При этом по различным направлениям магнетострикция различна. Вдоль оси $(1, 0, 0)$ длина образца увеличивается (рис. 18), вдоль оси $(1, 1, 1)$, наоборот, уменьшается. По направлению оси $(1, 1, 0)$ происходит сначала, при слабом намагничении, увеличение, а затем, при большем намагничении, уменьшение длины. Кривая магнетострикции аналогична такой же кривой для мягкого железа. При сильном намагничении изменение длины приблизительно пропорционально величине намагничения.

Что касается никкеля, то он при всяком намагничении уменьшается в длине. Интересно отметить, что сплавы железа с никкелем при содержании последнего больше 81% сокращаются при намагничении; сплавы же с содержанием никкеля меньше 70% удлиняются. Сплав „пермаллой“ (78% никкеля) с его высокой начальной проницаемостью имеет совершенно ничтожную магнетострикцию.

Рассмотрение явлений магнетострикции приводит к заключению, что явления, обратные ей, также должны иметь место. И это заключение вполне подтверждается. Так, например, найдено, что намагничение никкеля (у которого магнетострикция отрицательная) уменьшается при растяжении. В случае железа растяжение производит увеличение намагничения при слабых намагничивающих полях и уменьшение намагничения при сильных полях. Точка перегиба соответствует точке перегиба в случае магнетострикции.

Разнообразие и сложность явлений, связанных с магнетострикцией, показывает, что последняя не может быть объяснена чисто магнитными силами, возникающими при намагничении. Магнетострикция и родственные с ней явления (как, напр., изменение объема при переходе

через точку Кюри) должны быть связаны с молекулярным полем. Недавно Фаулер и Капица¹ показали, что теория ферромагнетизма Гейзенберга, дающая квантово-механическое объяснение природы молекулярного поля, вместе с тем в качественной форме объясняет и магнетомеханические явления.

Квантовая теория молекулярного поля.²

Молекулярное поле в ферромагнитных и парамагнитных веществах не может быть объяснено чисто магнитным взаимодействием элементарных магнетиков. Безуспешными оказались и попытки объяснить его электростатическим взаимодействием. И действительно, на основании классических представлений не может быть найдено удовлетворительного объяснения тем явлениям, которые формально описывались при помощи гипотезы молекулярного поля. Старая квантовая теория тоже не дала в этом отношении ничего существенного. Недостатки этой теории как раз особенно ясно сказывались при рассмотрении взаимодействий. Хорошо известный пример этого — взаимодействие электронов в атоме гелия. Гейзенберг показал, что теория атома гелия, удовлетворительная в основных чертах, может быть построена при помощи новой квантовой механики.

Существенную роль в этой теории играет особый вид

¹ R. H. Fowler and P. Kapitza. Proc. Roy. Soc. 124, 1 (1929).

² W. Heisenberg. Zeits. für Phys. 49, 619 (1928); см. также Fowler and Kapitza. Proc. Roy. 124, 1 (1929).

Прим. ред. Основные вехи квантовой теории молекулярного поля были даны Я. И. Френкелем и Я. Г. Дорфманом Zeits. für Phys. 49, 31 (1928) за несколько месяцев до появления работы Гейзенберга.

квантового резонанса, соответствующий взаимному обмену двух электронов. Несколько позже Гейтлер и Лондон применили метод Шредингера для решения проблемы водорода. Возможность образования устойчивой молекулы водорода была найдена в существовании особого рода обменного взаимодействия электронов в двух атомах. Классического соответствия это взаимодействие не имеет.

Далее Гейзенберг показал, что явления, связанные с понятием молекулярного поля, вполне укладываются в рамки новой квантовой механики, как вытекающие из такого же обменного взаимодействия электронов. Для того, чтобы показать краткий ход идей Гейзенберга, рассмотрим взаимодействие двух нормальных водородных атомов. Для системы, состоящей из двух таких атомов на данном расстоянии друг от друга, возможны два значения энергии. Одно из них соответствует притяжению между атомами, другое — отталкиванию. Разность энергий этих двух состояний велика по сравнению с магнитной энергией осевых моментов электронов. В состоянии меньшей энергии, для которого решение уравнения Шредингера симметрично относительно координат положения электронов, осевые моменты электронов ориентированы антипараллельно, т. е. направлены в противоположные стороны. Такое решение соответствует образованию молекулы. Это значение энергии отличается от значения энергии, соответствующего простому электростатическому взаимодействию. Дело в том, что здесь помимо этого взаимодействия принимается во внимание тот факт, что электрон одного атома как бы одновременно является частью второго атома, и наоборот, что электрон второго атома в то же время как бы входит в систему первого атома. Здесь имеет место как бы

обмен индивидуальностями электронов обоих атомов. Это обменное взаимодействие создает следующий дополнительный член в выражении полной энергии

$$J_0 = \frac{1}{2} \int \int \psi_k^x \psi_k^\lambda \psi_l^x \psi_l^\lambda \left[\frac{2e^2}{r_{kl}} + \frac{2e^2}{r_{\lambda l}} - \frac{e^2}{r_{xk}} - \frac{e^2}{r_{xl}} - \frac{e^2}{r_{\lambda k}} - \frac{e^2}{r_{\lambda l}} \right] d\tau_k d\tau_l \quad (23)$$

индексы k, l относятся к двум электронам, а индексы x, λ — к двум ядрам, ψ — характеристические функции невозмущенных систем и $d\tau$ элементы пространства, занимаемого данной системой электронов. Этот новый тип взаимодействия особенно характерен для новой квантовой механики и имеет большое значение в связи с образованием молекул и кристаллов.

В теории ферромагнетизма Гейзенберга рассматривается обменное взаимодействие в кристаллической решетке, состоящей из одинаковых атомов, каждый из которых обладает одним взаимодействующим электроном. Предполагается, что только эти электроны участвуют в намагничении. Каждое состояние системы в целом характеризуется определенным результирующим осевым моментом $\frac{sh}{2\pi}$, зависящим от числа несбалансированных в пары взаимно компенсирующих электронов. Хотя невозможно определить энергию всех состояний, соответствующих моменту s , все же средняя энергия этих состояний может быть вычислена. Когда на кристалл действует внешнее поле H , в кристалле возникает добавочная энергия, зависящая от проекции m вектора s на направление H . В результате сложных статистических вычислений можно определить наиболее вероятное зна-

чение m , а отсюда и величину общего магнитного момента. Результаты этих вычислений мы дадим здесь в форме, удобной для сравнения с уравнениями теории ферромагнетизма Вейсса (уравнения 2 и 3). Уравнения упрощены при помощи некоторых сокращений.

n — общее число электронов,

n' — общее число несбалансированных электронов,

$y = n'/n$; $\alpha = \frac{\mu H}{kT}$, где μ — магнитный момент электрона,

$\beta = \frac{zJ_0}{kT}$, где z — число соседних атомов, окружающих данный атом и J_0 — интеграл взаимодействия типа (23).

Состояние намагничивания определяется двумя совместными уравнениями:

$$y = \tanh x \quad (24)$$

и

$$x = \alpha + \frac{y}{2} \left(\beta - \frac{\beta^2}{z} \right) + \frac{\beta^2}{4z} y^2. \quad (25)$$

Чтобы яснее выявить соответствие этих уравнений вейссовым (2 и 3), следует указать, что если намагничивание является результатом одних лишь осевых моментов электронов, то $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ равно $\frac{n'}{n}$ ($= y$), и поскольку имеются только два возможных направления для осевого момента электрона, выражение Ланжевена $\operatorname{ctgh} \alpha - \frac{1}{\alpha}$ будет заменено через $\tanh \alpha$. В случае действия внешнего поля на вещество, уравнения Вейсса, принимая во внимание вышеуказанные сокращения, представятся так:

$$y = \tanh \alpha \quad (26)$$

$$\alpha = \alpha + \frac{N \rho \sigma_0^2}{m R T} y,$$

или

$$\alpha = \alpha + \frac{NI_0\mu}{kT}y, \quad (27)$$

где I_0 — величина намагничения при насыщении, так что NI_0 есть максимальная величина молекулярного поля. Обозначим эту величину через H_0 .

Сравнивая два полученных типа уравнений, имеем

$$\begin{aligned} \frac{NI_0\mu}{kT}y &= \frac{\beta}{2}y = \frac{zJ_0}{2kT}y, \\ NI_0 &= H_0 = \frac{zJ_0}{2\mu}. \end{aligned} \quad (28)$$

Молекулярное поле, таким образом, представлено не в виде какого-то поля, но как проявление обменного взаимодействия электронов и притом величина этого поля пропорциональна величине взаимодействия.

При отсутствии внешнего поля уравнения Гейзенберга дают (если пренебречь членами порядка y^3):

$$y = \operatorname{tgh} x \quad (29)$$

$$x = \frac{1}{2} \left(\beta - \frac{\beta^3}{z} \right) y. \quad (30)$$

Графическое представление этих уравнений дает такие же приблизительно кривые, как и на рис. 9. Для возможности самопроизвольного намагничения необходимо, чтобы наклон кривой (30) был меньше наклона касательной к кривой (29) в начале координат. А это условие даст:

$$\beta - \frac{\beta^3}{z} \geq 2. \quad (31)$$

Левая часть этого выражения имеет максимум, когда

$\beta = \frac{z}{2}$. Таким образом имеем следующее условие для ферромагнетизма:

$$\frac{z}{2} - \frac{z^2}{4z} \geq 2, \\ z \geq 8. \quad (32)$$

Другими словами, каждый атом в решетке должен иметь по крайней мере 8 ближайших соседей. Ферромагнитные элементы, в ферромагнитном состоянии кристаллизующиеся либо в системе центрированных кубов, либо в решетке куба с центрированными гранями, удовлетворяют этому условию.

Изложенная теория показывает таким образом, что явление молекулярного поля как в ферромагнитных, так и в парамагнитных веществах может быть приписано обменному взаимодействию электронов. Величина θ в уравнении Вейсса для парамагнитных веществ: $\chi = \frac{C}{T - \theta}$, или температура Кюри для ферромагнитных, должна быть приблизительно пропорциональна величине этого взаимодействия. Для наличия ферромагнетизма необходимо, чтобы J_0 было положительной величиной и для железа порядка 10^{-13} эрга (соответствующая энергия электрона около $1/50$ вольт). Для водородного атома J_0 — существенно отрицательная величина, но Гейзенберг показал, что для высоких квантовых чисел J_0 может быть и положительной величиной. Для этого главное квантовое число взаимодействующих электронов должно быть около трех. Это условие опять-таки выполняется ферромагнитными элементами. Это не значит, что J_0 должно быть всегда положительно в случае больших квантовых чисел. Тео-

рия не может дать численной величины J_0 вследствие слишком больших математических трудностей, с которыми сопряжено это вычисление. Кроме того, теория не дает ответа на вопрос, почему ферромагнетизм присущ только трем элементам.

Нужно, далее, заметить, что взаимодействие, обуславливающее магнитные свойства, является лишь малой частью полного взаимодействия, как это показано Фаулером и Капицей. Модель с одним взаимодействующим электроном на атом, конечно, гораздо более проста, чем то, что соответствует действительному ферромагнитному веществу. В железе, например, величина намагничивания и изменение теплоемкости в точке Кюри указывают, что на каждый атом приходится два или три электрона, участвующих в магнетизме. Все это показывает, что теория Гейзенберга должна быть развита дальше и больше, чем в настоящее время, чтобы стать более удовлетворительной теорией. Но и в настоящем своем виде эта теория много дала в истолковании понятия о молекулярном поле, бывшем до сих пор в высшей степени неясным и таинственным.

Дополнения автора к четвертой главе.

Теория. — Формальная гипотеза молекулярного поля недавно была пересмотрена Вейссом¹ с точки зрения постоянства константы. Вейсс показал, что уравнение, связывающее величину молекулярного поля намагничиванием:

$$H_m = n\sigma,$$

с постоянным коэффициентом ведет к вполне удовлетво-

¹ P. Weiss. Journ. de Phys. 1, 163 (1930).

рительным выводам как для изменения спонтанного намагничивания с температурой, так и для магнето-тепловых явлений.

Теория Вейсса для ферромагнитных веществ, видоизмененная в соответствии с квантовой механикой, в общих чертах была рассмотрена автором.¹ Это рассмотрение было связано с теорией взаимодействия Гейзенберга; были получены некоторые формулы, выраженные в форме, удобной для сравнения с опытными данными. Эти опытные данные и были рассмотрены с точки зрения вопроса, о природе элементарных „носителей магнетизма“ в ферромагнитных телах.

Атомные моменты ферромагнитных тел. Вейссом и Форрером² было произведено обширное исследование изменения намагничивания различных ферромагнитных веществ в зависимости от приложенного внешнего поля и от температуры. Исследование производилось с целью определить как величину абсолютного насыщения, так и закон приближения к этому насыщению. При этом было найдено, что выше некоторого критического значения поля намагничивание в зависимости от предельного намагничивания σ_{∞} и от силы поля H дается формулой

$$\sigma_H = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{a}{H} \right),$$

где a — некоторая постоянная, выражающая магнитную „жесткость“ материала. При низких температурах величина насыщения $\sigma_{\infty, T}$ выражается в зависимости от вели-

¹ E. C. Stoner. *Phil. Mag.* 10, 27 (1930).

² P. Weiss. *Journ. de Phys.* 1163 (1930).

чины насыщения $\sigma_{\infty, 0}$ при абсолютном нуле следующим образом:

$$\sigma_{\infty, T} = \sigma_{\infty, 0} (1 - AT^2 - BT^4 \dots),$$

где член BT^4 вообще очень мал.

Величины магнитного момента на атом, определенные с точностью до 0,001, оказались: для железа 11, для никкеля 3 магнетона Вейсса. Величина магнетона была принята равной 1125,6 CGS единиц на грамм-атом. Значения магнитного момента были определены также для некоторых соединений железа, причем результаты получились такие (в магнетонах Вейсса): Fe_3O_4 (магнетит) 10,1; Fe_2O_3 8,9; Fe_2V 9,1; Fe_2C 8,9. Для пирротина (FeS) получилась очень малая величина 1,8. Заметим, что смысл этих данных еще совершенно неясен.

Определилась также величина абсолютного насыщения и для сплавов. Были исследованы серии железо-кобальт и никкель-кобальт. Зависимость магнитного момента от состава оказалась линейной (см. рис. 13). Отдельные детали этой зависимости сложны, и мы их рассматривать не будем. Эти детали, а также и прочие можно найти в оригинальной работе.

Тайлер¹ рассмотрел довольно тщательно данные об изменении спонтанного намагничивания никкеля в зависимости от температуры (см. рис. 10). Он обнаружил, что эти данные несовместимы с кривой, получающейся из классической теории. Эти данные несовместимы также и с квантовой теорией, если для элементарных магнитиков величину результирующего механического момента / принять равной или больше 1. Экспериментальная кривая согласуется с теоретической лишь в том случае, если при-

¹ F. Tyler. Phil. Mag. 9, 1026 (1930).

нять $j = \frac{1}{2}$. Это опять-таки подтверждает, что ответственным за явления магнетизма является собственный момент электронов, как уже было указано на основании магнето-механических явлений.¹

Большого внимания заслуживает тот факт, что экспериментальная кривая зависимости $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ от $\frac{T}{\theta}$ для железа и кобальта практически совпадает с такой же кривой для никкеля. Если экспериментальные данные достаточно надежны, то это означает, что электроны, ответственные за намагничение, действуют независимо друг от друга. В железе и кобальте количество электронов, участвующих в ферромагнетизме, должно быть больше одного. И можно думать, что эти электроны не связаны между собой и атомом, как в свободных атомах или ионах, где они сопрягаются вместе и дают результирующий атомный (или ионный) момент.

Вследствие сильного взаимодействия между атомами, согласно теории Гейзенберга, обуславливающей явления молекулярного поля, взаимная связь электронов внутри атома разрушается. Подтверждение того взгляда, что в ферромагнетизме участвует собственный момент электронов, а не орбитальный момент, дается также и тем, что диффракция рентгеновых лучей от ферромагнитных тел не меняется при их намагничении.²

Точка Кюри. Выше некоторой определенной для каждого ферромагнитного вещества температуры это вещество делается парамагнитным. Экстраполируя кри-

¹ E. C. Stoner. Phil. Mag. 8,250 (1929); 10,27 (1930).

² T. D. Yensen. Phys. Rev. 32, 114 (1928); J. C. Stearns, Phys. Rev. 35, 1 (1930).

вую зависимости $\frac{1}{\chi}$ от T до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 14), можно определить „парамагнитную“ точку Кюри θ_p . Форрер¹ недавно показал, что θ_p вообще отличается от „ферромагнитной“ точки Кюри θ_f . Ферромагнитная точка Кюри θ_f определяется путем экстраполяции кривой самопроизвольного намагничивания до той температуры, при которой это намагничение исчезает. При этом имеется всегда некоторая неточность в определении θ_f (как это было видно при рассмотрении рис. 12). Это определение может быть сделано более точно путем экстраполяции кривой зависимости остаточного намагничивания σ_R (или лучше σ_R^2) от температуры. Так вот оказывается, что „парамагнитная“ точка Кюри θ_p обычно больше, чем „ферромагнитная“ θ_f . Для никкеля эта разница может достигать при некоторых условиях до 20° . При этом интересно, что точка Кюри θ_f , определенная по исчезновению коэрцитивной силы (H_c), практически совпадает с θ_p . Выше температуры θ_p вещество парамагнитно, причем, если θ_f меньше или равно θ_p , то кривая для самопроизвольного намагничивания имеет обычный вид. Если же θ_f больше, чем θ_p , то при температуре θ_p кривая намагничивания резко обрывается и намагничение падает до нуля. Это внезапное исчезновение намагничения наблюдалось особенно ясно для железо-кобальта. Как указывают однако некоторые данные в отношении железо-кобальта, внезапное исчезновение ферромагнетизма связано здесь с изменением кристаллической структуры. На основании своих опытов Форрер держится того взгляда, что для существования самопроизвольного на-

¹ R. Forrer. Journ. de Phys. 1, 49 (1930).

магничения необходимы два условия — самопроизвольная ориентация элементарных магнетиков и гистерезис.

Раздвоение точки Кюри вводит большое упрощение при описании соответствующих явлений, но удовлетворительного теоретического объяснения это раздвоение не имеет.

Свойства тонких пленок. Замечательные результаты получились при исследовании магнитных свойств очень тонких ферромагнитных пленок. Эти свойства зависят от различных условий, в том числе от способа приготовления, от толщины пленки и т. д. Среди последних исследований в этом отношении следует упомянуть работы Тиндаля¹ (пленки готовились электролитически), Миллера² (осаждением паров никкеля) и Гоуэя³ (пленки из никкеля и железа получались путем осаждения паров на различных материалах).⁴

Магнито-тепловые явления. Как уже упоминалось в тексте, резкое изменение теплоемкости в точке Кюри не происходит совсем внезапно, а растягивается в пределах значительной области температур. Согласно теории Вейсса, кривая зависимости теплоемкости от температуры должна идти параллельно кривой для dI^2/dT в зависимости от температуры, так как согласно уравнению (16)

$$S_M = - \frac{1}{2} \frac{N}{\rho} \frac{dI^2}{dT}.$$

Отсюда казалось бы очевидно, что в точке Кюри,

¹ E. P. T. Tyndall. Phys. Rev. 30, 681 (1927).

² K. J. Miller. Phys. Rev. 32, 689 (1928).

³ J. H. Howey. Phys. Rev. 34, 1440 (1929).

⁴ *Прим. ред.* К. В. Григоровым получены при особых условиях пленки электролитического железа, обладающие большей коэрцитивной силой, чем наилучшая кобальтовая сталь.

когда $\frac{dI^2}{dT}$ падает до нуля, то и добавочная теплоемкость должна спадать до нуля. Однако этого нет, добавочная теплоемкость сразу до нуля не спадает, причем понять этого в настоящее время нельзя. Вследствие же того, что теплоемкость изменяется не резко, величину скачка этой теплоемкости нельзя определить с достаточной точностью и определенностью.

Бэтс¹ исследовал довольно подробно магнитные и магнито-тепловые свойства манганарсенида (MnAs). При этом было найдено, что теплоемкость имеет максимальное значение при той температуре, при которой dI^2/dT имеет максимум. В этом отношении вышеприведенная формула вполне подтверждается. Что же касается величины скачка теплоемкости, то эта величина ненормально велика по сравнению с тем, что можно было ожидать теоретически. Эта величина около $100 \frac{\text{г. кал.}}{\text{градус}}$, для железа же эта величина равна 7, для никкеля 2.

Между прочим, Вейсс,² а также и Бэтс подчеркивали, что минимальная величина теплоемкости железа и никкеля выше точки Кюри все же больше, чем предельные значения теплоемкости для других металлов.

Для того, чтобы лучше показать, насколько трудно определить с достаточной точностью изменение теплоемкости в точке Кюри, мы приводим нижеследующую таблицу. Здесь представлены изменения теплоемкости для железа и никкеля, полученные из измерений Вейсса,

¹ L. F. Bates, Proc. Roy. Soc. 97, 680 (1927); Phil. Mag. 8 714 (1929); Proc. Phys. Soc. London. 42, 441 (1930).

² P. Weiss. Comptes Rendus. 187, 12 (1928).

Пикара и Каррара ¹ (W), Хонда по результатам Umino ² (H), Клинкгардта ³ (K), Лапп ⁴ (L) и Сэксмиса и Поттера ⁵ (S).

AS. Измерение теплоемкости в точке Кюри. Калории на градус и на грамм-атом.

	W	H	K	L	S
Никкель	1,7	2,1		2,2	0,9 — 1,4
Железо	6,8	4,5	> 8		

Основываясь на работе Фоулера и Капицы, Пауэлл ⁶ применил теорию Гейзенберга к вопросу об изменении теплоемкости ферромагнитных веществ. При этом Пауэлл предполагал, что если на атом приходится более одного электрона, участвующего в магнетизме, то собственные осевые моменты электронов в атоме не являются совершенно независимыми, а связаны друг с другом. Результаты, полученные Пауэллом, различаются в зависимости от того, взаимодействует ли данный рассматриваемый атом только с ограниченным числом соседних атомов, либо с очень большим числом атомов. В приводимой табличке n обозначает число эффективных элек-

¹ Weiss, Piccard and Carrard. Arch. Sc. Phys. Geneva. 42, 378 (1917); 93, 22; 113; 119 (1917).

² K. Honda, Zeits. f. Phys. 63, 141 (1930).

³ H. Klinkhardt. Ann. der Phys. 84, 167 (1927).

⁴ E. Lapp. Ann. de Phys. 12, 442 (1929).

⁵ W. Sucksmith and H. H. Potter. Proc. Roy. Soc. 112, 157 (1926).

⁶ F. C. Powell. Proc. Phys. Soc. Lond. 42, 390 и 463 (1930).

Обсуждение этой, а также некоторых других подобных работ происходило в Лонд. физ. об-ве 23 мая 1930 г. см. Proc. Phys. Soc. Lond. 42, 355—465 (1930).

тронов на атом, z — число атомов, с которым взаимодействует рассматриваемый атом, ΔS — изменение теплоемкости в точке Кюри:

	n	z	ΔS
никкель	1	12	2,2
		∞	3,0
железо	3	8	4,1
		∞	4,4

Если предположить, что осевые моменты электронов независимы, то для железа ΔS равняется 9,0 вместо 4,4. Как видно из других данных, приведенных в тексте, число электронов, вычисленных таким образом, хорошо совпадает с данными опытов.

Магнито-электрический эффект. Об опытах Дорфмана и его сотрудников над изменением термоэлектродвижущей силы никкеля по отношению к платине было упомянуто в тексте. Более полные сведения относительно этого и дальнейших работ даны самим Дорфманом в добавлении II, и здесь будет коротко рассмотрена только общая интерпретация результатов. Из экспериментальных наблюдений можно определить изменение удельной теплоемкости электричества в никкеле при прохождении через точку Кюри. Изменение удельной теплоемкости электричества, рассчитанное на один электрон ΔC_e того же по величине порядка, что и изменение удельной теплоемкости на один атом ΔC_a . Первоначально казалось, что оба эти изменения имели один и тот же знак, что дало повод заключить, что носителями магнетизма (элементарные магнетики) являются электроны проводимости. Но теперь выяснилось, что ΔC_e и ΔC_a имеют противоположные знаки.

Это обстоятельство повело к значительным спорам, однако до сих пор не достигнуто согласия в интерпретации этих результатов. По мнению автора,¹ этот результат может быть объяснен тем, что намагничение никкеля обуславливается наличием положительных ионов. Если в атоме или ионе содержится 28 электронов, то электронные осевые моменты могут друг друга компенсировать (как это показано на основании спектров и на данных восприимчивостей ионов). Но если этих электронов 27, как это имеет место в ионе Ni^+ , то „недостающий“ электрон может оказывать такое же действие, как электрон, прибавленный к законченной конфигурации. Взаимодействие между магнитными электронами в разных атомах или ионах, по теории Гейзенберга, на самом деле в реальных ферромагнитных телах есть взаимодействие между „недостающими“ электронами, т. е. между атомами или ионами с незаконченной электронной конфигурацией. Тогда результаты Дорфмана могут быть сформулированы таким образом, что изменение удельной теплоемкости электричества на единицу (электронную) положительного заряда сравнимо по величине и совпадает по знаку с изменением атомной удельной теплоемкости. Это значит, что недостающие электроны (которые и обуславливают наличие положительных ионов) и являются носителями магнетизма (элементарными магнетиками). Если n — число недостающих электронов на один атом, то должно иметь место следующее соотношение:

$$n\Delta C_e = -\Delta C_a.$$

Из опытов получается для n в никкеле значение около 0,8, показывающее, что число эффективных (или недо-

¹ E. C. Stoner. Nature, 125, 973 (June 28, 1930).

стающих) электронов меньше единицы на атом, — в согласии с другими указаниями. Если намагничение ферромагнитных веществ обусловлено исключительно электронными осевыми моментами, притом друг от друга не зависимыми, то значение для ΔC_e , отнесенное к грамм-электрону, должно быть 3,0. Значение, полученное Дорфманом для никкеля, $\Delta C_e = 4,75 \times 10^{-24}$, что соответствует 2,87 на моль-электрон. Представляется очень интересным определение этого значения также и для железа.¹ Нужно заметить, что в предыдущих рассуждениях нет необходимости в подробном рассмотрении механизма электропроводности.

Можно привести довод против взгляда, что „свободные“ электроны являются носителями магнетизма.² Как уже было обсуждено в гл. V, совокупность свободных электронов обыкновенно обладает большой положительной кинетической энергией. Спонтанно намагниченное ферромагнитное вещество обладает большой отрицательной энергией, и если бы свободные электроны были ответственны за намагничение, то взаимодействие между ними было бы настолько велико, что точка Кюри должна была бы достигать нескольких десятков тысяч градусов.

Другие изменения в точке Кюри. Помимо изменения теплоемкости, связанного с изменением энергии, в точке Кюри происходит также изменение объема.

¹ *Прим. ред.* Эта величина для железа в данный момент уже измерена и равна $1,4 \times 10^{-24}$, т. е. 0,84 калорий на моль-электрон. Знак тот же, что у никкеля. При подстановке опытных значений ΔC_e и ΔC_a для Fe в соотношение стр. 138 получается $n \cong 10$, что безусловно невозможно. См. Dorfman, Jaanus, Grigorov и Czernichovski Zelts. f. Phys. 1931.

² E. C. Stoner. Proc. Leeds Phil. Soc. 2, 50 (1930).

Теория этого явления была дана сначала Ф о у л е р о м и Капицей, а затем более полно развита Пауэллом. Последний показал при этом, что изменения объема, вычисленные теоретически, по порядку величины совпадают с экспериментальными данными.

Далее, в точке Кюри происходит изменение температурного коэффициента сопротивления, т. е. изменяется наклон кривой зависимости сопротивления от температуры. Герлах¹ на основании точных измерений электро-сопротивления Ni показал, что кривая зависимости температурного коэффициента от температуры очень похожа на кривую зависимости теплоемкости от температуры. Особенно это отчетливо видно на резком падении кривой в точке Кюри. Это указывает на тесную связь между сопротивлением и намагничением, однако количественные соотношения в данном случае еще не получили теоретического объяснения.

Изменение намагничения с полем. При непрерывном изменении внешнего магнитного поля, приложенного к ферромагнитному телу, намагничение последнего меняется, вообще говоря, прерывно, скачками. Это явление, так называемый эффект Баркгаузена, служило в последнее время предметом большого числа исследований. Как показал Прейзах,² величина скачков намагничения может изменяться в довольно широких пределах. Бозорти³ производил подробное исследование эффекта Баркгаузена в железе, никкеле и пермаллое. При этом

¹ W. Gerlach. Proc. Phys. Soc. Lond. 42, 418 (1930); Zeits. für Phys. 59, 847 (1930).

² F. Preisach. Ann. der Phys. 3, 739 (1929).

³ R. M. Bozorth. Phys. Rev. 34, 772 (1929). R. M. Bozorth. and J. F. Dillinger. Phys. Rev. 35, 733 (1930).

было найдено, что переворачивания направления намагни-
чения происходят в областях, содержащих не меньше 10^{19}
атомов (с объемом 10^{-13} см³). Максимальные же размеры
таких областей порядка 10^{-6} см³ и не зависят от раз-
меров кристалликов. Хипс и Тэйлор¹ из опытов
с железом и никкелем нашли, что размеры этих областей
порядка 10^{-7} см³. Длина их может достигать 2—3 мм.
Приблизительно к таким же результатам пришел Пфаф-
фенбергер.²

Полного обзора бесчисленного количества исследо-
ваний различных магнитных материалов сделать здесь
невозможно. Более подробные указания в этом отно-
шении можно получить в металлургических журналах.
Следует все же указать на работу Фрийдз,³ исследо-
вавшего марганец, в виду тесной связи этого элемента
с ферромагнитной триадой. Марганец, обработанный в
атмосфере водорода, обнаруживает слабые и невоспро-
изводимые ферромагнитные свойства. Электролитический
же марганец оказывается слабо парамагнитным. Это за-
ставляет думать, что марганец приобретает ферромаг-
нитные свойства только в комбинации с другими элемен-
тами. Эту возможность марганца уподобляться ближай-
шему ферромагнитному элементу—железу—вероятно сле-
дует отнести за счет дополнительных электронов.

Новейшие исследования гейслеровых сплавов были сде-
ланы Перссоном, Валентинером и Беккером.⁴

¹ C. W. Heaps and J. Taylor. Phys. Rev. 34, 937 (1929).

² J. Pfaffenberger. Ann. der. Phys. 87, 737 (1928).

³ H. Freese. Phys. Zeits. 29, 191 (1928).

⁴ E. Persson. Zeits. für Phys. 57, 115 (1929).

S. Valentiner and E. Becker. Zeits. für Phys. 57, 283
(1929).

Монокристаллы. Здесь мы добавим несколько ссылок на новейшие работы, относящиеся к магнитным свойствам магнетострикции и сопротивлению в магнитном поле. Подробное обсуждение всех этих свойств было произведено Уебстером, который показал при этом,¹ что наиболее существенные явления могут быть объяснены посредством дипольного и квадрупольного взаимодействия атомов в решетке так же, как это рассматривали Махаяни и Акулов.² Обычное намагничение включает в себя два процесса — внезапные изменения направления намагничения в малых областях от одного направления наиболее легкого намагничения к другому (по направлениям осей кристаллов железа) и в плавном изменении по отношению к направлению внешнего поля. Явления магнетострикции связаны с соответствующими возмущениями; изменение сопротивления в магнитном поле по направлению имеет тесную связь с магнетострикцией. Связь между размерами кристалла и магнитными свойствами его, как то остаточное намагничение и коэрцитивная сила, была изучена Сизу³ и Ауверсом.⁴ Вообще, увеличение размеров кристалла сопровождается уменьшением коэрцитивной силы и потерь на гистерезис и увеличением максимальной проницаемости.

Квантовая теория молекулярного поля. Автором⁵ было дано простое изложение теории обмен-

¹ W. L. Webster. Proc. Phys. Soc. London. 42, 431 (1930).

² N. Akulov. Zeits. für Phys. 52, 389 (1928); 54, 582 (1929); 59, 254 (1930).

³ G. J. Sizoo. Zeits. für Phys. 51, 557 (1928); 53, 449 (1929); 56, 645 (1929); 57, 106 (1929).

⁴ O. V. Auwers. Zeits. für Techn. Phys. 9, 475 (1928).

Auwers und Sizoo, Zeits. für Phys. 60, 576 (1930).

⁵ E. C. Stoner. Proc. Leed. Phil. Soc. 2, 56 (1930).

ного взаимодействия, которое выявляет некоторые существенные черты этой теории. Гейзенберг¹ распространил свою теорию на случай, когда на атом приходится больше, чем один эффективный в магнитном отношении электрон, как это было выше. В несколько другом направлении эта теория была развита Блохом.² Вместо того чтобы рассматривать электроны в первом приближении, как связанные с атомами, Блох рассматривает электронный газ, возмущаемый периодическим полем кристалла.

Хотя при некоторых обстоятельствах электроны и могут создать ферромагнетизм, однако в реальных ферромагнитных кристаллах этих условий, повидимому, нет. Блох³ далее сделал подробные вычисления на основе теории взаимодействия для предельного случая крайне низких температур. Он пришел при этом к выводу, что при очень низких температурах намагниченность меняется с температурой по закону

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \left(\frac{T}{\theta} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Это выражение однако находится в резком расхождении с экспериментальными данными, даже в большей степени, чем простые квантовые видоизменения теории Вейсса.⁴ Ферромагнитные явления все еще заключают в

¹ W. Heisenberg в Probleme der Modernen Physik (Leipzig 1928).

² F. Bloch. Zeits. für Phys. 57, 545 (1929).

³ F. Bloch. Zeits. für Phys. 61, 206 (1930).

⁴ Прим. ред. *. Опыты Вейсса недостаточно точны, чтобы можно было считать доказанной непригодность теории. Необходимы новые исследования при еще более низких температурах.

себе ряд трудных проблем, и даже среди простейших из них некоторые до сих пор еще не получили сколько-нибудь удовлетворительного разрешения.

Дополнение Я. Г. Дорфмана: роль электронов проводимости в ферромагнетизме.

Жироскопические свойства ферромагнитных веществ, обнаруженные впервые Эйнштейном и де-Хаазом, показывают, что элементарным магнитиком ферромагнитных веществ надо считать не электронную орбиту, а осевой момент вращающегося электрона. Во всяком металле имеются двоякого типа электроны: „связанные“ в атомах и, так называемые, „свободные“, т. е. электроны, блуждающие между атомами. Поскольку все электроны обладают осевым моментом, с первого взгляда нельзя решить, который из обоих видов электронов повинен в ферромагнетизме металлов. До сих пор неизвестно ни одно ферромагнитное вещество, которое бы не обладало электронной (металлической) электропроводностью.

Это обстоятельство показывает, что вопрос о роли „свободных“ электронов в ферромагнетизме не лишен смысла. Этот вопрос становится еще более естественным, если присмотреться к тому, как в периодической системе постепенно зарождается ферромагнетизм. Если взять элементы четвертой строки Менделеевской таблицы: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, то оказывается, что от K до Mn включительно мы наблюдаем непрерывно и бурно возрастающий парамагнетизм, не зависящий от температуры:

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$\times 10^9$	17,6	44,1	?	59,5	76	193	531

Этот парамагнетизм, по крайней мере, в K и Ca, с уверенностью должен быть приписан „свободным“ электронам, как мне удалось показать еще в 1923 г. В 1927 г. Паули дал теорию этого электронного парамагнетизма, приведенную в настоящей книге на стр. 148. Отличительной чертой его является независимость от температуры. Сравнивая между собой Ca, Ti, Cr, Mn, весьма естественно предположить, что в этих металлах мы имеем непрерывное возрастание того же самого электронного парамагнетизма, доходящего уже в Mn до огромных размеров. Это быстрое нарастание парамагнетизма заставляет ожидать в Fe, Co, Ni, в самом деле, колоссального парамагнетизма, каковым является в сущности ферромагнетизм. И, если огромный парамагнетизм Mn есть не что иное, как электронный парамагнетизм, а ферромагнетизм обусловлен как раз осевыми, а не орбитальными моментами электронов, то правдоподобно предположение, что ферромагнетизм обусловлен исключительно теми же блуждающими электронами проводимости. Для проверки этой гипотезы в магнитном отделе Государственного Физико-Технического института в Ленинграде предпринят ряд исследований, часть которых уже закончена.

Первый метод проверки. Если считать, что носителями ферромагнетизма являются „свободные“ электроны, то из теории Вейсса следует ожидать, что наблюдающийся в точке Кюри скачок теплоемкости,

измеренный калориметрически, принадлежит не металлу в целом, а только лишь его „свободным“ электронам — магнетикам. Классическая теория термоэлектрических явлений в металлах,¹ данная В. Томсоном, позволяет определить разность электронных теплоемкостей двух металлов, образующих термоэлемент, из величины $\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}$,

где E — наблюдаемая разность потенциалов термоэлемента. Изучая пару Ni Pt и Ni Cu ниже и выше точки Кюри, где свойства Pt или Cu не меняются, а Ni претерпевает изменение, нам удалось в самом деле обнаружить скачок $\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}$. Вычисленный из этих наблюдений

скачок электронной теплоемкости Ni количественно почти в точности совпадал с ожидаемой величиной, но имел противоположный знак. Исследования термоэлемента FePt около точки Кюри Fe дают совершенно непонятные результаты и по знаку и по величине. Из них, к сожалению, нельзя заключить, являются ли электроны проводимости элементарными магнетиками Fe и Ni или нет. Повидимому (да это и следует ожидать из квантовой теории) теория В. Томсона в ее простой форме не верна. Поэтому этот метод проверки не дает возможности точно установить природу магнетика. Однако, еще менее обоснованной является попытка Э. Стонера интерпретировать наш опытный результат в противоположном смысле, приписывая ферромагнетизм именно связанным в атомах электроном. Приведенное им соотношение на стр. 138 противоречит опытным данным с Fe. Ход его рассуждений опирается на непра-

¹ См. О. Д. Хвольсон. Курс физики, т. IV.

вильное искусственное сплетение классической и новой квантовых теорий.

Второй метод проверки. Если наша гипотеза о природе элементарных магнетиков верна, то можно ожидать существования нового явления. Если в проволоке из ферромагнитного материала, например, Ni создать градиент температуры и замкнуть проволоку на гальванометр, то тока не будет; однако, если место, в котором поддерживается температурный градиент, поместить в магнитное поле, то появится ток. Мы на опыте обнаружили существование этого явления, открытого и описанного (но не объясненного) еще в прошлом столетии.

Это явление недавно было детально изучено В. Герлахом в качестве нового эффекта. Хотя это явление и было нами заранее предсказано и предвычислено из нашей гипотезы, однако, с точки зрения квантовой теории, повидимому, и оно не может служить однозначным доказательством.

Третий метод проверки. Участие электронов проводимости в ферромагнетизме требует, чтобы энергия этих электронов менялась как от внешнего магнитного поля, так и от перехода через точку Кюри. Энергия электронов обнаруживается в потенциале Вольта или так называемом контактном потенциале. Изменение контактного потенциала, вызываемое намагничиванием в поле около 20 000 гаусс, должно составлять около 10^{-4} вольта и может быть измерено лишь электростатически. Экспериментально это — исключительно трудная задача. Мы пытались это изменение обнаружить и хотя и достигли достаточной чувствительности, однако, разные побочные явления смазали нам истинную картину.

Помимо этого явления надо ожидать и другого: контактный потенциал ферромагнитного металла должен меняться с температурой. Изменение контактного потенциала между 200°C и 400°C должно составлять для Ni около 0,1 вольта и может быть вероятно измерено разными путями. Мы сейчас приступили к этому исследованию.

Другие методы проверки. Теоретически можно показать, что наблюдаемые численные значения скачков полной теплоемкости металлов (измеренной калориметрически) согласуются с предположением, что у Ni имеется один электрон-магнетик на атом, у Fe — четыре, у Co — три. Далее наблюдаемые значения восприимчивости Fe, Co, Ni выше точки Кюри показывают, что эти магнетики друг от друга независимы. Такая независимость трудно объяснима, если считать, что эти электроны укреплены внутри атома, но она вполне естественна, если считать их „свободными“. Наконец, из насыщения, измеренного около абсолютного нуля, оказывается, что на атом Ni приходится 0,6 электрона, на атом Fe — 2,2, на атом Co — 1,8. Эти странные дробные числа мало понятны, если считать, что эти электроны укреплены в атоме; наоборот, можно себе представить, что число „свободных“ элементов меняется с температурой.

Таким образом, как калометрические, так и чисто магнитные свойства Fe, Co, Ni приводят к гипотезе о том, что элементарными магнетиками являются электроны проводимости.

Надо отметить еще одно обстоятельство, с особой убедительностью говорящее за то, что электроны проводимости участвуют в ферромагнетизме. Известно, что

ферромагнитные металлы обнаруживают в аномально гигантских масштабах вращение плоскости поляризации света в магнитном поле (Фарадэй-эффект). Весь характер Фарадэй-эффекта в ферромагнитных металлах свидетельствует о том, что участвующие в нем электроны одновременно являются и элементарными магнетиками. Поскольку, однако, также известно, что Фарадэй-эффект в этих металлах остается огромным даже в области далеких инфракрасных лучей, — очевидно, что в ферромагнитных металлах элементарными магнетиками являются наиболее слабо связанные электроны, т. е. электроны проводимости.

До сих пор этот аргумент не принимался во внимание.

Ф. Блох теоретически показал, что гипотеза участия в ферромагнетизме электронов проводимости вполне допустима с точки зрения квантовой теории. Возражения против этой гипотезы, приводимые Э. Стонером на стр. 139, относятся к модели электронного газа. Между тем ни Ф. Блох, ни мы не считали никогда „свободные“ электроны Fe, Co или Ni простым электронным газом.

Заметим, что принципиально участие электронов проводимости в ферромагнетизме Fe, Co, Ni и их сплавов отнюдь не противоречит возможности существования плохо проводящих ферромагнитных веществ. Возможно, что у некоторых ферромагнетизмов элементарные магнетики в проводимости не участвуют. С точки зрения теории оба случая возможны. Изучение взаимной связи этих явлений у целого ряда ферромагнитных веществ позволит, вероятно, окончательно разъяснить картину. Такого рода исследование нами сейчас предпринято.

Глава пятая.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ.

Восприимчивость.

Нами уже были рассмотрены свойства ферромагнитных элементов. Кроме того, мы рассмотрели еще раньше свойства некоторых элементов, существующих при обычной температуре в виде газов, как-то кислорода, азота, хлора и благородных газов. Наиболее полное исследование элементов вообще было начато Хонда¹ и затем продолжено Оуэном². При этом была измерена восприимчивость 60 элементов в интервале от температуры жидкого воздуха до 1200° С. Для исследования брались элементы возможно более чистые. Принимались тщательные предосторожности для того, чтобы исключить ошибки, происходящие даже от малейших примесей железа. Результаты как этих, так и более поздних исследований и дают возможность сделать обзор магнитных свойств элементов. Восприимчивость многих из них очень мала, и результаты различных исследований не согласуются между собой. Поэтому во многих случаях можно говорить только о порядке величины восприимчивости. Более достоверными, вероятно, являются относительные значения

¹ К. Honda. Ann. der Phys. 32, 1027 (1910).

² М. Owen. Ann. der Phys. 37, 657 (1912).

восприимчивости при различных температурах. И эти относительные значения сами по себе являются очень интересными. У многих диамагнитных элементов восприимчивость меняется с температурой. У парамагнитных элементов она во многих случаях увеличивается с температурой, у некоторых вовсе не зависит от температуры.

В гетерополярных соединениях как диамагнитных, так и парамагнитных, природа элементарных магнетиков выяснена достаточно хорошо. Эти вещества могут рассматриваться, как состоящие из квази-независимых ионов. Восприимчивость этих соединений как в отношении величины, так и в отношении зависимости от температуры вполне укладывается в рамки обычной теории. Но уже, например, металлы нельзя рассматривать просто, как агрегат атомов, имеющих в металле такие же свойства, как и в свободном состоянии. Это следует из самих магнитных свойств этих металлов. Например, парамагнитные атомы меди или серебра образуют диамагнитные твердые тела. В металле имеются так называемые свободные электроны, и необходимо учитывать возможность сложного обмена последними между атомами. Далее, здесь иногда влияние температуры на магнитные свойства может быть иным, чем это наблюдается у веществ, где элементарные магнетики остаются неизменными. Например, повышение температуры может повести к тому, что элементарные магнетики будут менее связаны в своем движении, они как бы получают большую свободу. А это повлечет за собой увеличение парамагнетизма с температурой. Из всего сказанного делается понятным, почему в магнитных свойствах элементов не существует простых и ясных периодических соотношений. Каждый элемент предста-

влияет собой отдельную проблему. И здесь можно дать только самый общий обзор свойств этих элементов. Этот обзор будет дан приблизительно в порядке расположения элементов в периодической системе. Отметим заранее, что в некоторых группах элементов магнитные свойства изменяются от элемента к элементу с известной закономерностью. В дальнейшем обозначение элементов сопровождается их атомными номерами. Восприимчивость указывается в единицах $\chi_A \times 10^6$.

В группах Ti(22)—Mn(25), Mo(42)—Pd(46) и La(57)—Pt(78) все элементы парамагнитны. Редкие земли, находящиеся в числе этих элементов, а также Pt и Pd приблизительно подчиняются закону Вейсса с большим отрицательным значением величины θ . Они имеют приблизительно тот же магнитный момент, что и нормальные парамагнитные элементы, например, Pd — 9,7, Pt — 10, Ce — 11, Pr — 14,5, Er — 14,5.

В первой группе элементов Na(11), K(19) и Rb(37) слабо парамагнитны, причем их восприимчивость не зависит от температуры; Cs(55)—диамагнитен. Cu(29), Ag(47) и Au(79) тоже диамагнитны, причем с увеличением атомного номера их восприимчивость возрастает от —5,4(Cu) до —29,6 (Au). Элементы группы Mg все парамагнитны за сомнительным исключением Sr; восприимчивость Ca(20), равная + 44, не зависит от температуры. Далее, Zn(30), Cd(48) и Hg(80) диамагнитны с возрастающей от Zn к Hg восприимчивостью. Al(13)—парамагнитен, но Ga(31), In(49) и Tl(81)—диамагнитны, причем их диамагнетизм уменьшается с повышением температуры. Элементы четвертой группы C—Pb диамагнитны за исключением одной из модификаций Sn(50). В то время как серое олово диамагнитно, белое (кристаллизующееся в тетрагональной

системе) олово парамагнитно. Для углерода величина восприимчивости различна в зависимости от модификации. Далее, As(33), Sb(51) и Bi(83) все диамагнитны. Восприимчивость Bi очень велика (-293) и линейно уменьшается с температурой до точки плавления (273°C). В точке плавления она резко уменьшается до -8 и затем остается постоянной.

Также диамагнитны S(16), Se(34) и Te(52). Диамагнетизм их возрастает с увеличением атомного номера. Диамагнитны также Br(35) и J(53). В общем, удельная восприимчивость диамагнитных элементов находится в пределах 10^{-7} — 10^{-6} причем в отдельных группах диамагнитных элементов атомная восприимчивость увеличивается с атомным номером. Как мы знаем, из диамагнитной восприимчивости можно вычислить средний квадратичный радиус электронной орбиты. При этом получаются величины порядка $0,3$ до $0,9 \times 10^{-8}$ см, что представляет собой вполне вероятную величину. Только восприимчивость Bi приводит к ненормально большой величине для размеров электронных орбит. Это привело Эренфеста к мысли, что электроны могут иногда обегать два или более ядер. С повышением температуры эти многоатомные агрегаты распадаются, и в жидком металле электрон обегает повидимому только одно ядро. Поэтому жидкий металл имеет наиболее низкую и притом вполне нормальную восприимчивость. Представление о таких орбитах может быть очевидно заменено и дано в рамках новой теории о пространственном распределении заряда в атоме, что давало бы также очень большую величину восприимчивости.

Необходимо отметить, что в твердых элементах одновременно может быть как диамагнетизм, так и парамаг-

нетизм. И изменение, допустим от температуры, магнитных свойств, получающееся в результате сложения этих двух видов магнетизма, качественно может быть интерпретировано в рамках обычной теории магнетизма. Более же детальное объяснение свойств различных элементов требует дальнейших исследований.

Далее, имеется один установленный факт, требующий объяснения, именно, наличие в некоторых элементах слабого парамагнетизма—гораздо более слабого, чем в обычных парамагнитных телах и притом независимого от температуры. Паули показал, что этот парамагнетизм может быть объяснен особыми свойствами собрания свободных электронов в соответствии с квантовой статистической теорией.

Парамагнетизм свободных электронов.

Объяснение электропроводности металлов основано на предположении, что в металле имеются так называемые свободные электроны. Число таких электронов должно быть того же порядка, что и число атомов. Но при этом возникает серьезное затруднение, которое заключается в том, что теплоемкость этих электронов, повидимому, ничтожно мала по сравнению с той, которую можно было бы ожидать теоретически. Далее, из данных спектроскопии следует, что электрон сам по себе имеет магнитный момент (осевой момент). Поэтому собрание свободных электронов в металле должно бы быть парамагнитным и притом иногда даже в большей степени, чем сам металл. Однако из экспериментальных данных о парамагнетизме металлов следует скорее думать, что парамагнетизм этого „электронного газа“ должен быть очень мал.

Таковы были те затруднения, к которым приводили старые теории электропроводности, оперировавшие с понятием „электронного газа“ и применявшие к нему статистику Максвелла—Больцмана. В последнее время эти затруднения были преодолены при помощи статистики Ферми, которая дает в данном случае гораздо более правильный результат. Таким путем Зоммерфельд показал, что теплоемкость „электронного газа“ действительно должна быть ничтожно малой при обыкновенных температурах. Далее, Паули¹ вычислил парамагнетизм свободных электронов и тоже показал, что он должен быть очень мал и притом приблизительно независим от температуры. Мы здесь можем дать лишь краткий обзор теории Паули. Что касается деталей, то их можно найти в оригинальной работе.

Число электронов в различных квантовых группах атома, которое строго ограничено, может быть получено из принципа Паули. Этот принцип заключается в том, что четырем данным квантовым числам (n, l, m_l и m_s) может соответствовать не более одного электрона. Другими словами, на одной и той же орбите, характеризующейся тремя квантовыми числами (n, l, m_l), не может быть более двух электронов. Для каждого из этих двух электронов возможны два значения осевого момента $m_s = +\frac{1}{2}$ или $m_s = -\frac{1}{2}$, причем оба электрона не могут одновременно иметь один и тот же момент (одного направления). В атоме, следовательно, не может быть более одного электрона в одном определенном состоя-

¹ W. Pauli. Zeits. für Phys. 41, 81 (1927). Более простой, но менее общий вывод формулы восприимчивости см. J. Frenkel. Zeits. für Phys. 49, 31 (1928).

ним. Этот принцип, относящийся первоначально к атомам, был распространен Ферми на случай собрания одинаковых материальных частиц в замкнутом объеме. Таким образом, статистика, разработанная Ферми, основана на ограничении числа одинаковых материальных частиц в данном объеме, значения количества движения которых заключены в данном интервале.

Квантование поступательного движения наименее искусственно достигается при замене материальных частиц волнами. Если количество движения материальной частицы равно $p = mv$, то соответствующая длина волны будет $\lambda = \frac{h}{p}$. Число возможных устойчивых колебаний в объеме V , с длиной волны в интервале λ и $\lambda + d\lambda$, равно $V \cdot 4\pi\lambda^4 d\lambda$. Соответственно этому (подставляя $\frac{h}{p}$ вместо λ) число возможных значений количества движения в интервале p и $p + dp$ равно $\frac{V \cdot 4\pi p^3 dp}{h^3}$. По Ферми это дает также максимальное число одинаковых частиц с количеством движения, лежащим в данном интервале значений. Таким образом в каждой единичной клетке с объемом h^3 (в шестимерном фазовом пространстве) не может быть более одной частицы (со статистическим весом 1). Другими словами, не может быть более одной частицы с количеством движения в интервале p и $p + dp$, у которой бы

$$4\pi p^3 dp = \frac{h^3}{V}. \quad (1)$$

Электроны с двумя различными направлениями момента вращения имеют статистический вес 2. Поэтому в дан-

ной клетке фазового пространства не может быть более двух электронов.

Применяя эти рассуждения к электронному газу в металле, мы приходим к следующему: при абсолютном нуле электроны должны иметь наименьшую возможную энергию и поэтому должны занимать те ячейки фазового пространства, которые соответствуют наименьшим возможным значениям количества движения.

Обозначим через N число электронов в объеме V , n — число электронов в единице объема. Пусть все они занимают Z ячеек фазового пространства, причем в каждой ячейке будет по 2 электрона, и эти Z ячеек соответствуют наименьшим значениям количества движения.

Очевидно, $Z = \frac{N}{2}$. Можно показать, что при этих условиях средняя энергия электрона будет:

$$\epsilon = \frac{3}{40} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (2)$$

Если через ϵ_0 обозначим энергию электронов в наивысшем возможном энергетическом состоянии при абсолютном нуле температуры, то

$$\epsilon_0 = \frac{5}{3} \epsilon. \quad (3)$$

Так как в выражение для ϵ_0 входит величина $\frac{1}{m}$, то минимальная энергия совокупности электронов гораздо больше, чем была бы энергия такой же совокупности атомов. Средняя энергия электронов в металле, концентрация которых того же порядка величины, что и концентрация атомов, настолько превосходит энергию атомов металла, что она на языке классической кинетической

теории соответствует энергии газа при температуре около $10\,000^\circ$. Очевидно, что при обычных температурах эта энергия электронов очень мало может меняться с температурой. При обычных температурах электронный газ еще может рассматриваться таким же „вырожденным“, как и при абсолютном нуле.

Процесс намагничивания заключается в том, что магнитный момент одного из двух электронов, находящихся в данной ячейке, меняет свое направление на прямо-противоположное, совпадающее с направлением намагничивающего поля. А так как в одной ячейке не может быть двух электронов с одним и тем же направлением магнитного момента, то, следовательно, один из них должен переместиться в ячейку, соответствующую более высокой энергии. Таким образом намагничение должно сопровождаться перемещением электронов на более высокие энергетические уровни. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока возникающее при этом уменьшение магнитной энергии будет достаточным, чтобы покрыть увеличение кинетической энергии.

Пусть $\Delta\epsilon$ будет разность энергии электронов в двух последовательных ячейках, соответствующих наибольшим значениям количества движения. Пусть μ — магнитный момент электрона и x — число электронов, которые переместились из x клеток, соответствующих первоначально верхним значениям энергии, в последовательно еще более высокие ячейки. Для электрона с номером x изменение магнитной энергии равно изменению кинетической:

$$2x\Delta\epsilon = 2\mu H. \quad (4)$$

Общий магнитный момент равен $2\mu x$, и объемная восприимчивость

$$\chi = \frac{2\mu\chi}{VH} = \frac{2\mu^2}{V\Delta\varepsilon}. \quad (5)$$

Можно показать, что $\Delta\varepsilon = \frac{4}{3} \frac{e_0}{N}$.

Поэтому

$$\chi = \frac{3\mu^2 N}{2\varepsilon_0 V} = \frac{3\mu^2 n}{2\varepsilon_0} = \frac{9}{10} \frac{\mu^2 n}{\varepsilon_0} = 12\mu^2 n^{\frac{1}{3}} \frac{m}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (6)$$

Заменяя μ через $\frac{eh}{4\pi mc}$ и подставляя численные значения постоянных, имеем:

$$\chi = 2,209 \times 10^{-14} n^{\frac{1}{3}}. \quad (7)$$

Таким образом мы видим, что парамагнетизм свободных электронов должен быть весьма мал и притом должен очень слабо зависеть от температуры (поскольку n почти не зависит от температуры). Для металлов с числом свободных электронов, равным числу атомов, вычисленное значение электронной восприимчивости будет порядка 10^{-6} .

Сравнение с опытом. Паули вычислил электронную восприимчивость щелочных металлов, предположив, что на каждый атом имеется один свободный электрон. При этом, однако, нужно принять во внимание, что положительный ион вносит в общую восприимчивость металла свою диамагнитную часть. Учесть это можно только довольно грубо. В табл. XIV даны грамм-атомная восприимчивость χ_A металла, вычисленная, как сумма грамм-электронной восприимчивости χ_E (из 7), и восприимчивости положительных ионов χ_{A+} , полученной из результатов Икенмейера. Кроме того, результаты Маки—Леннаана показывают, что восприимчивость щелочных металлов приблизительно постоянна в интервале от комнатной температуры до -190°C . При точке плавления наблюдается

резкое, но небольшое уменьшение, а затем постепенное увеличение восприимчивости с возрастанием температуры (Сёксмис). В таблице приведены величины для 0°C.

Таблица XIV.

Вычисленные и наблюдаемые значения для восприимчивости щелочных металлов $\chi_a \times 10^6$.

	Na	K	Rb	Cs
χ_E вычисл.	15,6	23,6	27,2	32,3
χ_A наблюд.	— 10,4	— 16,9	— 31,3	— 45,7
χ_A вычисл.	5,2	6,7	— 4,1	— 13,4
χ_A наблюд. $\left\{ \begin{array}{l} H^1 \dots \\ S^2 \dots \\ M^3 \dots \end{array} \right.$	12	16	6	— 13
	14	20	6	— 7
	14	19	17	28

Нельзя, правда, и ожидать полного согласия между наблюдаемыми и вычисленными значениями восприимчивости. Вычисленные значения χ_E зависят от числа свободных электронов на атом и верны лишь постольку, поскольку это число не отличается сильно от единицы. Только в таком случае может быть учтен и диамагнетизм ионов. Но и в этом случае нужно принять во внимание, что распределение зарядов в ионе будет несколько различно в зависимости от того, находится ли данный ион в металле или в химическом соединении. Более того, как мы уже видели раньше, диамагнетизм ионов в солях точно неизвестен.

¹ K. Honda and M. Owen, loc. cit.

² W. Sucksmith. Phil. Mag. 2,21 (1926).

³ J. C. McLennan, R. Ruedy and E. Cohen. Proc. Roy. Soc. 116, 468 (1927).

Для иона натрия, вероятно, истинное значение восприимчивости меньше, чем 10,4 (см. табл. IV гл. II), а это уже приводит в более близкое согласие наблюдаемое и вычисленное значения χ_A . Кроме того, сами наблюдаемые значения χ_A сильно расходятся, что обусловлено трудностью учета влияния примесей. Результаты Хонда и Сексмиса качественно согласуются в том отношении, что Rb менее парамагнитен, чем K, и что Cs диамагнитен. Поскольку вычисленные значения χ_E для разных элементов приблизительно одинаковы, необходимо допустить, что в металле имеется как парамагнетизм, так и диамагнетизм, причем последний увеличивается с возрастанием атомного номера элемента. Нужно заметить в заключение, что представление о свободных электронах отличается, конечно, некоторой вольностью. Ведь в металле эти так называемые свободные электроны должны каким-то образом взаимодействовать с ионами и в более точной теории это взаимодействие необходимо учитывать. Тем не менее теория Паули представляет собой значительный шаг вперед к пониманию некоторых темных сторон в магнетизме металлов.¹

Изменение электропроводности в сильных магнитных полях.

Методы получения сверхсильных магнитных полей и применения этих полей к исследованию атомных процессов, разработанные П. Л. Капицей в магнитной лабора-

¹ *Прим. ред.* Как показал Л. Д. Ландау (см. доклад Паули на Сольвэйском Конгрессе 1930 г.), электроны проводимости должны, помимо парамагнетизма, обладать еще некоторым диамагнетизмом. Поэтому несоответствие между вычисленными и измеренными значениями оказывается еще больше, чем это показывает табл. XIV.

тории в Кембридже, являются одним из наиболее замечательных достижений экспериментальной физики за последнее время. Мы здесь не можем входить в подробное описание этого метода,¹ а остановимся только кратко на результатах исследования электропроводности в магнитном поле.

Для получения сверхсильного магнитного поля необходимо пропускать через катушку чрезвычайно сильный ток. Во избежание перегрева катушки ток через нее пропускается в течение очень короткого промежутка времени — около одной сотой секунды. Соответствующей силы ток получается при коротком замыкании особой конструкции генератора переменного тока типа турбоальтернатора. При осуществлении этой методики пришлось преодолеть громадные затруднения, связанные с устройством переключателей, синхронизирующих приспособлений и наконец самой катушки, которая могла бы противостоять чрезвычайно большим натяжениям. Эти затруднения были успешно преодолены. До настоящего времени удалось получить магнитные поля напряжением до 350 000 гауссов в объеме 2 см³. Заметим, что в наиболее мощных электромагнитах получаются поля в 7—10 раз меньше и притом в значительно меньшем объеме. Методом же Капицы возможно получение еще более сильных полей.

Капица сначала исследовал изменение электропроводности висмута², а затем произвел систематическое исследование 35 элементов.³ Поскольку примеси в этих опытах имеют большое значение, необходимо было иметь материалы, в которых примеси не превышали бы 0,1%.

¹ P. Kapitza. Proc. Roy. Soc. 115, 568 (1927).

² Ibidem, 119, 358 (1928).

³ Ibidem, 123, 292 (1929).

Измерение тока, проходившего через исследуемый образец, падение потенциала на этом образце, а также измерение тока, проходившего через катушку (определявшего собою напряжение магнитного поля), производилось осциллографически на одной и той же пластинке одновременно. Образцы помещались как перпендикулярно, так и параллельно полю (некоторые). Напряжение поля доходило до 320 000 гауссов.

Измерения производились при комнатной температуре (290°A), при температуре затвердевания CO_2 (193°A) и при температуре жидкого азота (88°A). Общий ход зависимости сопротивления от магнитного поля можно видеть на рис. 19, где показаны результаты для магния.

Для прочих элементов получались аналогичные кривые. В слабых магнитных полях (ниже некоторого, определенного для каждого элемента, значения H_k) относительное изменение сопротивления пропорционально квадрату силы поля, как это уже было найдено и раньше другими исследователями. В более сильных полях изменение сопротивления пропорционально первой степени силы поля. В пределах ошибок наблюдений результаты исследова-

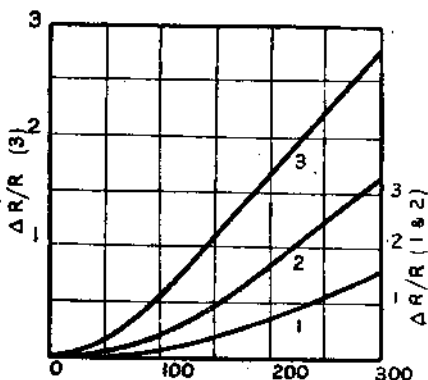


Рис. 19. Изменение сопротивления магния в поперечном магнитном поле. (1) 290° абс. ; (2) 193° абс. ; (3) 88° абс.

ния могут быть представлены следующим образом:

$$\frac{\Delta R}{R} = \beta \frac{H^2}{3H_k} \text{ для } H \leq H_k, \quad (8a)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \beta \left(H - H_k + \frac{H_k^2}{3H} \right) \text{ для } H \geq H_k. \quad (8b)$$

Для различных элементов величина критического поля H_k меняется в пределах от 5 000 до 250 000 гауссов. Различная обработка образцов (отжиг, закалка) влияет исключительно на величину H_k , но, что особенно важно, коэффициент β остается при этом постоянным (рис. 19).

По представлениям Капицы для идеального проводника должен иметь место линейный закон изменения сопротивления в зависимости от силы поля. В реальных металлах этот закон при небольших значениях силы поля маскируется вследствие своеобразной неоднородности металла. Формально можно приписывать это влиянию некоторого существующего в металле силового поля h , причем в различных частях металла направление этого поля может быть каким угодно. Это поле h по своему действию эквивалентно некоторому магнитному полю (возможно, что здесь имеется связь с квантовым обменным действием, как в теории ферромагнетизма Гейзенберга). Пусть $\beta_p h$ — изменение сопротивления, обусловленное полем h , направлением которого параллельно направлению тока, далее $\beta_n h$ — изменение сопротивления, когда h перпендикулярно направлению тока.

$$h \parallel I \quad \frac{\Delta R}{R} = \beta_p h; \quad (9a)$$

$$h \perp I \quad \frac{\Delta R}{R} = \beta_n h. \quad (9b)$$

Если направления поля h в разных областях металла распределены как угодно, то отношение „добавочного сопротивления“ ΔR_o к идеальному сопротивлению R_i будет:

$$\frac{\Delta R_o}{R_i} = \frac{1}{3} (2\beta_n + \beta_p) h. \quad (10)$$

Наблюдаемое сопротивление равно сумме сопротивлений идеального и добавочного:

$$R = R_i + \Delta R_o. \quad (11)$$

Для того, чтобы определить влияние внешнего поля, необходимо подсчитать суммарный эффект внешнего поля H и хаотически распределенного поля h . Результаты будут зависеть от относительных значений β_n и β_p . Из результатов измерений явствует, что эти коэффициенты различны по величине, но их отношение таково, что общий характер результатов такой же, как если бы β_n и β_p были равны. Предположение о равенстве β_p и β_n дает возможность просто вычислить изменение сопротивления. Итак, пусть $\beta_n = \beta_p = \beta_0$. Тогда вычисление дает:

$$\frac{\Delta R}{R_i} = \beta_0 \frac{H^2}{3H_k} \quad H \leq H_k, \quad (12a)$$

$$\frac{\Delta R}{R_i} = \beta_0 \left(H - H_k + \frac{H_k^2}{3H} \right) \quad H \geq H_k, \quad (12b)$$

где $H_k = h$. Эти уравнения вполне совпадают с экспериментально полученными уравнениями (8a) и (8b), причем вместо R и β подставлены R_i и β_0 . На рис. 20 представлена кривая зависимости сопротивления от силы поля. Для асимптоты представленной здесь кривой имеем уравнение (рис. 20):

$$\frac{\Delta R'}{R_i} = \beta_0 (H - H_k), \quad (13)$$

или при помощи (10)

$$\frac{\Delta R'}{R_i} = \beta_0 H - \frac{\Delta R_0}{R_i}. \quad (14)$$

Пересечение асимптоты с осью абсцисс дает $H_k = h$, а пересечение той же асимптоты с осью ординат — отношение добавочного сопротивления к идеальному. Теоретически введенные постоянные β_0 и R_i могут быть легко

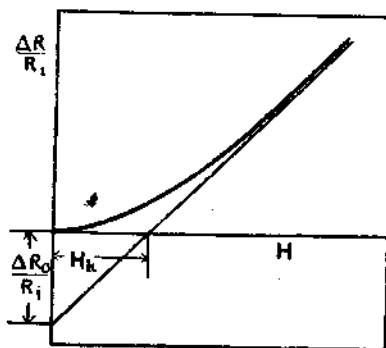


Рис. 20. Интерпретация экспериментальных кривых влияния магнитных полей на сопротивление (П. Л. Каппа).

найжены из экспериментально полученных величин β , H_k и R при помощи (11) и того условия, что $\beta_0 R_i = \beta R$.

Таким образом экспериментальные результаты дают возможность отделить идеальное сопротивление от добавочного. Изменения в сопротивлении различных образцов одного и того же металла обусловлены, как

это следует из результатов опыта, изменением только добавочного сопротивления. Например, для двух образцов золота, различно обработанных, удельное сопротивление σ при температуре жидкого азота было $0,487 \times 10^{-6}$ и $0,520 \times 10^{-6}$. Добавочное сопротивление было соответственно $0,035 \times 10^{-6}$ и $0,064 \times 10^{-6}$. Отсюда идеальное или истинное сопротивление оказываются $0,452 \times 10^{-6}$ и $0,456 \times 10^{-6}$, т. е. одно и то же для обоих образцов. Добавочное сопротивление мало меняется с температурой.

Истинное сопротивление непрерывно уменьшается при понижении температуры. При достаточно низкой температуре оно имеет неизмеримо малую величину. Сравнение с данными о сверхпроводимости показывает, что добавочное сопротивление идентично с „остаточным“ сопротивлением Камерлинг — Оннеса, т. е. с тем практически постоянным сопротивлением, которое имеет большинство металлов при температуре от 0°A до $10 - 20^{\circ}\text{A}$. Отсюда Капица заключил, что сверхпроводимость обусловлена исчезновением добавочного сопротивления. Поэтому вполне возможно, что сверхпроводимость может быть найдена у всех проводников; нужно только, чтобы они были получены в достаточно чистом и однородном состоянии.

Из значений коэффициента β можно вычислить увеличение сопротивления на атом $\Delta\sigma_a$ в поле силой в 1 гаусс для идеального проводника. Именно

$$\Delta\sigma_a = \beta_0 \sigma_i \frac{A}{\rho}. \quad (15)$$

По мере понижения температуры значения $\Delta\sigma_a$ повидимому стремятся к некоторому пределу. Но за отсутствием данных для очень низких температур еще невозможно определить эти предельные значения сопротивления. Есть указания, что для элементов одной и той же группы значения $\Delta\sigma_a$ одни и те же по порядку величины. Эти значения наименьшие для первой группы (для Au, например, при 88°A $\Delta\sigma_a = 5,8 \times 10^{-12}$) и достигают максимума около середины периодической системы. Для большинства переходных элементов изменение сопротивления мало. Небольшие количества примесей так же, как и физическое нарушение однородности структуры, обуславливают увеличение критического поля.

Иначе говоря, наличие примесей связано с увеличением внутреннего расстраивающего поля. Большие количества примесей производят такой же эффект, как и увеличение температуры, т. е. увеличение R_i и уменьшение β_0 . Интересно, при этом, что некоторые определенные металлические соединения, имеющие упорядоченную структуру, как например химическое соединение Cu , As , ведут себя, как чистые металлы.

Следует отметить, что изложенная выше теория не может быть применена без каких-то изменений к полупроводникам, как Ge , Te , а также к As , Sb и Bi . В этих элементах увеличение сопротивления $\Delta\sigma_a$ с полем гораздо больше, чем можно было бы ожидать из теории. Как уже упоминалось, это ненормально большое увеличение сопротивления может быть грубо описано как „сильные“ и „слабые“ связи электронов с атомами (слабая связь соответствует электронам проводимости). Вторичное действие магнитного поля заключается в нарушении взаимодействия между этими связями.

Следует отметить существенный факт, что изменение истинного сопротивления пропорционально силе поля. Во всех прежних теориях, в которых рассматривалось влияние поля на движение электронов, изменение пропорционально квадрату силы поля и притом гораздо меньше, чем было определено экспериментально. Капица выдвинул предположение, что влияние магнитного поля заключается в изменении рассеивающей способности атомов по отношению к электронам. Из явления Рамзауэра известно, что чем выше симметрия атомов, тем меньше их рассеивающая способность, причем она наименьшая у благородных газов. По мнению П. Л. Капицы магнитное поле нарушает симметрию атомов

и тем самым увеличивает их рассеивающую способность, а следовательно увеличивает сопротивление.

Гипотеза о внутреннем дезорганизующем поле *h* вполне оправдана ее успехами. Если это поле эквивалентно магнитному полю, то оно должно иметь значение и в вопросе восприимчивости элементов. В таком случае магнитный момент, а следовательно, и восприимчивость, должны зависеть не только от приложенного магнитного поля, но и от этого дезорганизующего начального поля. Большое влияние примесей на начальное поле должно сказываться на результатах, полученных для восприимчивости различными наблюдателями. Из работ Капицы видно, какое значение имеет сильное магнитное поле для исследования атомных проблем. Эти работы не только проливают совершенно новый свет на проблему электропроводности металлов, но дают также громадное количество сведений о свойствах большого числа элементов и о влиянии примесей на эти свойства. В связи с исследованием влияния магнитного поля на электропроводность необходимо произвести еще большое количество как экспериментальных, так и теоретических исследований. Интерес и значение работ Капицы заключаются не только в том, что уже сделано. Эти работы важны еще тем, что ставят в порядок дня новые вопросы, указывают на новые объекты исследования.

Дополнения автора к пятой главе.

Восприимчивость. Некоторые из новейших исследований элементов были направлены к определению изменения восприимчивости в зависимости от изменения

аллотропических форм,¹ а также определению различия в восприимчивости кристаллов по различным направлениям.² Соответствующее внимание уделялось также и восприимчивости сплавов из диа и парамагнитных элементов.³ Некоторые из результатов этих исследований оказались довольно неожиданными. Например, Зеeman, изучая связь между восприимчивостью и проводимостью, нашел, что некоторые сплавы серебра со свинцом оказались парамагнитными, хотя обе компоненты диамагнитны. В некоторых случаях восприимчивость элемента сильно меняется от прибавления небольших количеств примесей. Были также исследованы магнитные свойства сплавов никкеля или кобальта с платиной, при содержании никкеля или кобальта в 5—10%.⁴ При этом, как оказывается, никкель теряет свой ферромагнетизм; что же касается сплава кобальта, то магнитный момент его при насыщении, отнесенный к одному атому кобальта, оказался больше, чем в случае чистого кобальта.

Парамагнетизм свободных электронов. В связи с теорией Паули Лэйн и Байлером⁵

¹ S. S. Bhatnagar and R. N. Mathur. Phil. Mag. 8, 1041 (1929) (сера); S. Paramasivan. Ind. Journ. Phys. 4, 139 (1929) (углерод).

² J. C. Mc. Lennan, R. Ruedy and E. Cohen. Proc. Roy. Soc. 1219, (1928). J. C. Mc. Lennan and E. Cohen. Trans. Roy. Soc. Canada 23, 159 (1929).

³ W. G. Davies and E. S. Keepind. Phil. Mag. 7, 145 (1929). J. F. Spencer and M. E. John. Proc. Roy. Soc. 116, 621 (1927). H. J. Seemann. Zeits. für techn. Phys. 10, 339 (1929).

⁴ F. W. Constant. Phys. Rev. 3, 1217 (1929).

⁵ C. T. Lane and E. S. Bieler. Trans. Roy. Soc. Canada, 22, 117 (1928).

была вновь измерена восприимчивость Na и K и Лэй-ном¹ восприимчивость Cs. Ниже приведены значения грамм-атомной восприимчивости этих элементов.

$\chi_A \times 10^{-6}$		
Na	K	Cs.
14,9	21,1	29,2.

Эти данные хорошо согласуются с вычисленными значениями χ_E , но это согласие пропадает, если принять в расчет также диамагнитный эффект иона.

Изменение электропроводности в сильных магнитных полях. Мейснером и Шефферсом² недавно было исследовано измерение сопротивления золота в зависимости от поля при низких температурах. Авторы пришли к заключению, что их результаты не согласуются ни с гипотезой Капицы относительно остаточного и добавочного сопротивления, ни с общей трактовкой результатов последнего. Однако, Капица в детальном обзоре свойств золота³ повидимому опровергнул выдвинутые Мейснером и Шефферсом критические замечания.

Дальнейшие исследования изменения сопротивления с полем при низких температурах, а также измерения восприимчивости в сильных полях находятся в процессе исследования.

¹ C. T. Lane. Phil. Mag. 8, 354 (1929).

² W. Meissner and H. Scheffers. Phys. Zeits. 30, 827 (1929); 31, 574 (1930).

³ P. Kapitza. Proc. Roy. Soc. 126 (1930).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В обзоре состояния вопроса о магнетизме в конце 1925 г. мною были указаны три важнейших вопроса, которые ожидали своего разрешения. Это были: проблема гиромагнитной аномалии; механизм ориентации и наконец природа внутренних полей. Первая относится к физической трактовке явления Зеемана, вторая — к вопросу о стационарных квантовых состояниях систем, третья — к общим вопросам кристаллической структуры и устойчивости вещества.¹ В настоящее время можно сказать, что все эти три проблемы в значительной степени уже разрешены. Относящиеся сюда явления уже не кажутся аномальными, они укладываются в общую теоретическую схему. Гиромагнитная аномалия и многие особенности явления Зеемана находят свое объяснение в предположении, что электрон имеет собственный механический и магнитный момент. Значения этих моментов, вполне удовлетворительно совпадающие с опытными данными, получаются из уравнений движения электрона при соблюдении условий, налагаемых на это движение теорией относительности и квантовой механикой. Квантово-механическое представление об атоме гораздо менее определено и „модельно“, чем орбитальное предста-

¹ E. Stoner. Magnetism and Atomic Structure, p. 355.

вление. Поэтому вопросы ориентации атомов или о времени, необходимом для этого, в старой форме уже не возникают. Заметим, между прочим, что при постановке вопроса об ориентации предполагается, что речь идет о твердом или квази-твердом теле. По новым представлениям вопросы ориентации сводятся к вопросу распределения зарядов или к вероятности этого распределения. Что касается времени, необходимого для ориентации в данном поле, то в этом отношении начало принципиальной ненаблюдаемости (принцип неопределенности Гейзенберга), который выражается в количественной форме, показывает, что определенность ориентации (либо энергии, зависящей от ориентации) зависит от промежутка времени, в течение которого происходит акт определения. Зависимость эта такова, что те затруднения, которые были при этом раньше, теперь отпадают. Далее, в новой квантовой механике большую роль играет обменное взаимодействие электронов в различных атомах. Соответствия этому взаимодействию в старой квантовой механике нет.

Что касается вопроса о внутренних или молекулярных полях, то здесь, несмотря на неполноту теории, можно определенно сказать, что связанные с этим явления обусловлены квантовым взаимодействием. Первый шаг к разрешению таких проблем, как вопросы структуры и устойчивости атомных агрегатов, был сделан в применении квантовой механики к теории простых молекул. Нельзя, конечно, сказать, что такие явления, как, например, связанные с молекулярным полем, полностью уже освещены. Но нужно заметить, что в то время как несколько лет назад явление молекулярного поля казалось совершенно непонятным, теперь это считается просто

частным примером более общих явлений. И дальнейшее развитие квантовой механики должно принести с собой более полное и лучшее понимание магнитных свойств вещества. Как можно было видеть уже в данной книге, для такого углубления теории магнетизма необходимо еще очень много как теоретических, так и экспериментальных исследований. Как вполне ясный пример со стороны экспериментальной, можно указать следующее: значения восприимчивости для многих диамагнитных и парамагнитных веществ еще не достаточно достоверны.

Для очень многих веществ, представляющих тот или иной интерес, совсем нет данных о восприимчивости. Для очень многих парамагнитных ионов неизвестны точно ни величина магнитного момента, ни зависимость его от температуры. В отношении ферромагнетизма все еще не ясно, почему ферромагнитна только ограниченная группа элементов. С практической стороны совершенно непонятны детали поведения ферромагнитных веществ, как магнитные, так и термические и механические. И здесь также необходимы дальнейшие исследования. Нужно помнить, что наука прогрессирует вследствие разрешения отдельных мелких подчас проблем, общая же связь этих отдельных вопросов составляет силу науки.

Этот обзор ограниченной области магнетизма иллюстрировал оба эти процесса и он показал, в какой мере магнитные явления укладываются в более обширную систематическую схему нашего знания.

Погашено

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие редактора	5
Предисловие автора к русскому изданию	6
Глава I. Магнитные свойства атомов	9
Старая и новая квантовая механика	9
Электронные и атомные квантовые числа	12
Спектроскопические состояния и магнитные моменты атомов	14
Магнитное отклонение атомных пучков	19
Дополнения автора к первой главе	29
Глава II. Диамагнетизм	30
Теория	30
Экспериментальные результаты. Простые ионы и атомы	34
Молекулы	45
Дополнения автора ко второй главе	50
Глава III. Парамагнетизм	54
Теория	54
Простые ионы	66
Молекулы	76
Комплексные соли	78
Дополнения автора к третьей главе	81
Глава IV. Ферромагнетизм	86
Теория ферромагнетизма	87
Гироманитный эффект	95
Элементарные моменты ферромагнитных тел	97
Магнито-тепловые явления	104
Изменения намагничивания с полем	109
Монокристаллы	117

Магнито-механические явления	120
Квантовая теория молекулярного поля	123
Дополнения автора к четвертой главе	129
Дополнение Я. Г. Дорфмана. Роль электронов проводимости в ферромагнетизме	144
Глава V. Магнитные свойства элементов	150
Восприимчивость	150
Парамагнетизм свободных электронов	154
Изменение электропроводности в сильных магнитных полях	161
Дополнения автора к пятой главе	169
Заключение	172

Н Т, — 40. ОГИЗ № 689/л. Тираж 5.000 экз. Редактор *Е. В. Пулькина*. Техн. редактор *Ф. С. Лысая*. Сдано в набор 26/II. Подписано к печати 3/XII. Бумага печ. 82 × 110 см. 11 печ. л. Колич. печ. зн. на бум. листе 67.840. Ленинградский Областлит № 27451. Заказ № 767. Бум. лист. 2³/₄.

Типография „Печатный Двор“. Ленинград, Гатчинская, 26.