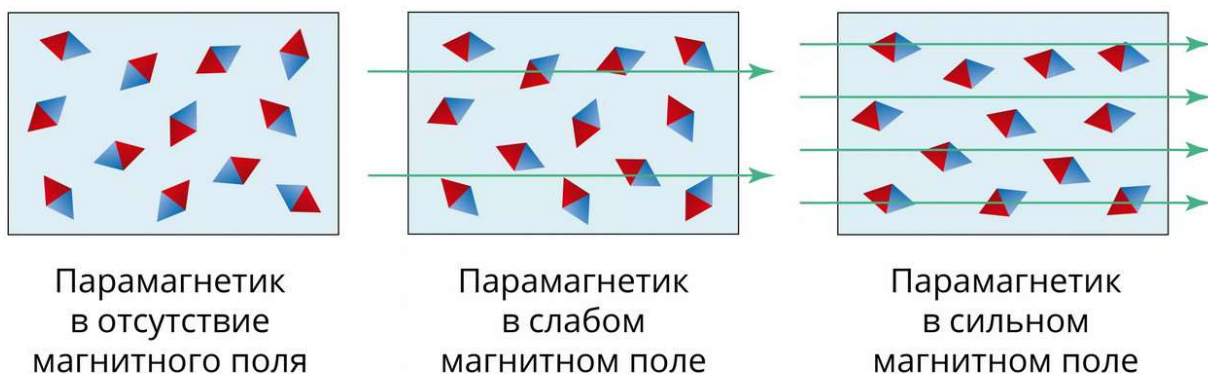


## Парамагнетизм

**Парамагнетизм** (от пара... и магнетизм), свойство веществ, помещённых во внешнее магнитное поле, приобретать намагниченность, направленную вдоль вектора напряжённости магнитного поля. Парамагнетизм впервые описан М. Фарадеем в 1847 г. В неоднородном внешнем магнитном поле парамагнитные тела (парамагнетики) втягиваются в область с бóльшим значением напряжённости  $H$ . Парамагнетизм противопоставляется диамагнетизму, при котором приобретаемая веществом намагниченность противоположна по направлению внешнему магнитному полю. Для парамагнетизма характерна возможность пренебречь по тем или иным причинам ориентирующим взаимодействием между локальными магнитными моментами атомов или молекул вещества, наличие которого характерно для ферромагнетизма и антиферромагнетизма, поэтому парамагнетизм противопоставляется ферро- и антиферромагнетизму, так же как и любому другому магнитоупорядоченному состоянию.

В микроскопической теории парамагнетизма считается, что атомы, ионы или молекулы парамагнетика обладают отличными от нуля средними локальными магнитными моментами, взаимодействие между которыми достаточно малó, и им можно пренебречь. В отсутствие внешнего магнитного поля эти моменты случайным образом ориентированы в пространстве и независимы друг от друга. Из-за теплового возбуждения средние значения проекций локальных магнитных моментов парамагнетиков на любое направление в пространстве равны нулю (в отличие от спиновых стёкол) и суммарная спонтанная намагниченность вещества равна нулю (в отличие от ферро- и антиферромагнетиков). Внутри парамагнетика, помещённого во внешнее магнитное поле  $H$ , на магнитные моменты тела действует не только внешнее поле, но и возникающая в образце намагниченность  $M$ , поэтому тело намагничивается в направлении, примерно совпадающем с направлением внешнего поля, и намагниченность в общем случае является тензором, а не скалярной величиной. При малых значениях  $H$  намагниченность  $M$  парамагнетиков линейно зависит от  $H$ :  $M = \chi H$ , где  $\chi$  – тензор магнитной восприимчивости, компоненты которого не зависят от  $H$ . При увеличении  $H$  до значений, превосходящих т. н. поле насыщения  $H_s$ , возможно явление магнитного насыщения, при котором  $M$  стремится к намагниченности насыщения  $M_s$ .



Схематическое изображение парамагнитных свойств вещества: в отсутствие магнитного поля; в слабом и сильном магнитных полях.

### Ориентационный парамагнетизм

Если ориентация локальных магнитных моментов частиц вещества во внешнем магнитном поле не связана с движением этих частиц в пространстве, то говорят об ориентационном парамагнетизме (П. Ланжевен, 1905). В этом случае парамагнетизм определяется независимой ориентацией магнитных моментов во внешнем поле  $H$  и описывается на основе распределения Гиббса для проекций локальных магнитных моментов на направление поля. При классическом рассмотрении для намагниченности  $M$  справедлива формула:

$$M = N\mu_0\mu L(\mu H/kT),$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\mu$  – магнитный момент атома,  $N$  – число атомов в единице объёма вещества,  $k$  – постоянная Больцмана,  $L(x) = \coth x - 1/x$  – функция Ланжевена,  $T$  – температура. В случае слабых полей или высоких температур (при  $\mu H/kT \ll 1$ ) ориентационная парамагнитная восприимчивость  $\chi_{\text{пм}} = N\mu_0\mu^2/3kT$ , т. е. выполняется закон Кюри:  $\chi_{\text{пм}} = C/T$ , где  $C = N\mu_0\mu^2/3k$  – константа Кюри.

Проекция  $m_z = gJ\mu_B J_z$  локального магнитного момента на ось  $Oz$  (вдоль которой направлено поле  $H$ ) принимает  $2J+1$  значений (здесь  $gJ$  – фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $J$  – квантовое число, определяющее полный момент количества движения атома). В этом случае намагниченность системы, состоящей из  $N$  атомов, имеет вид:

$$M = N\mu_0 g_J J \mu_B B_J(g_J J \mu_B H/kT)$$

и определяется функцией Бриллюэна

$$B_J(x) = ((2J+1)/2J)\coth((2J+1)/2J)x - (1/2J)\coth(1/2J)x.$$

При  $J \rightarrow \infty$  это выражение переходит в классическую формулу с функцией Ланжевена. В случае  $\mu_B/kT \ll 1$  из выражения для намагниченности получается формула для магнитной восприимчивости:

$$\chi_{\text{пм}} = N \mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)/3kT,$$

т. е. выполняется закон Кюри:  $\chi_{\text{пм}} = C/T$ , где  $C = N[\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)]/3k$ . Таким образом, определив из эксперимента  $C$  и зная  $N$ ,  $k$  и  $\mu_B$ , можно рассчитать эффективное число магнетонов Бора  $p_{\text{эфф}}$ , приходящихся на 1 атом парамагнетика:

$$p_{\text{эфф}} = g_J \sqrt{J(J+1)}.$$

### Поляризационный парамагнетизм

При последовательном квантовомеханическом рассмотрении оказалось, что, кроме ориентационной восприимчивости системы атомов или ионов, существует ещё т. н. поляризационный вклад в восприимчивость (Дж. Ван Флек, 1927). Поляризационный парамагнетизм имеет чисто квантовую природу и связан с тем, что за счёт температурных флуктуаций к основному состоянию атомов или молекул примешиваются возбуждённые состояния (Ванфлековский парамагнетизм). При больших значениях разности энергий основного и возбуждённого состояний атомов или молекул поляризационный вклад в суммарную восприимчивость мал и для восприимчивости выполняется закон Кюри; при небольших значениях этой разности поляризационный вклад становится определяющим и реализуется парамагнетизм, не зависящий от температуры.

Я. Г. Дорфман (1924) и Ф. Хунд (1925) предположили, что в силу особенностей строения электронной оболочки РЗЭ некоторые их соли представляют собой подходящий объект для сравнения с теорией магнитной восприимчивости идеального газа магнитных моментов, например соединение  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , магнитные свойства которого определяются магнитным моментом ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Магнитные моменты 4f-оболочки хорошо экранированы от воздействия соседних атомов заполненными внешними 5s- и 5p-оболочками ионов редкоземельного металла; с другой стороны, взаимодействием магнитных ионов можно пренебречь, поскольку они находятся на больших расстояниях друг от друга. Таким образом, магнитные свойства солей редкоземельных металлов подобны магнитным свойствам паров металлов. При их теоретическом описании необходимо учитывать квантовую природу магнитных моментов атомов редкоземельных металлов; поляризационный вклад в восприимчивость в таких парамагнетиках достаточно велик.

Наличие взаимодействия между магнитными моментами атомов наиболее существенно в конденсированных средах и приводит к отклонению зависимости  $\chi_{\text{пм}}(T)$  от закона Кюри и выполнению закона Кюри – Вейса  $\chi_{\text{пм}}(T) = C/(T - \theta_{\text{пм}})$ , где  $\theta_{\text{пм}}$  – парамагнитная температура Кюри, которая может быть положительной или отрицательной в зависимости от особенностей

магнитной структуры вещества. Энергетический параметр  $|k\theta_{\text{пм}}|$  по порядку величины соответствует энергии взаимодействия магнитных моментов. Температурная зависимость магнитной восприимчивости таких магнетиков имеет сложный вид и требует индивидуального рассмотрения.

### **Парамагнетизм металлов и полупроводников**

Наличие в металлах электронов проводимости, обладающих спином  $s=1/2$  и спиновым магнитным моментом  $\mu_B$ , даёт дополнительный вклад в парамагнетизм металлов. Система электронов проводимости представляет собой вырожденный ферми-газ, в котором появление намагниченности, т. е. неравенство числа фермионов с различными значениями проекции спина, в силу принципа Паули, приводит к увеличению средней кинетической энергии газа. Во внешнем магнитном поле происходит ориентирование магнитных моментов вдоль направления внешнего поля. Соответствующая восприимчивость практически не зависит от температуры (парамагнетизм Паули).

Парамагнетизм электронов и дырок в полупроводниках определяется их концентрацией и величиной эффективных магнитных моментов, зависящих от зонной структуры полупроводника. Концентрация носителей заряда сильно зависит от температуры, поэтому существует зависимость парамагнитной восприимчивости парамагнитных полупроводников от  $T$ . В простейшем случае можно полагать, что  $\chi_{\text{пм}}(T) = AT^{1/2} \exp(-\Delta E/2kT)$ , где  $A$  – параметр вещества,  $\Delta E$  – ширина запрещённой зоны полупроводника. Электронный парамагнетизм в полупроводниках часто перекрывается диа- и парамагнетизмом ионов кристаллической решётки, поэтому наблюдать чистый парамагнетизм электронов в полупроводниках затруднительно. Особенности зонной структуры приводят к искажениям простого выражения для  $\chi_{\text{пм}}$ .

### **Суперпарамагнетизм**

Наблюдается в ансамбле слабовзаимодействующих однодоменных ферромагнитных частиц малого объёма, обладающих большим магнитным моментом. Перемагничивание внутри таких частиц происходит путём когерентного вращения всех магнитных моментов ионов внутри частицы, поэтому суперпарамагнетик во внешнем магнитном поле ведёт себя как парамагнетик.

### **Ядерный парамагнетизм**

Обусловлен магнитными моментами ядер. Если взаимодействие между ними и магнитными моментами электронных оболочек достаточно мало, то ядерная парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри:  $\chi_{\text{я}} = N\mu_0 \mu_{\text{я}}^2 \text{эфф}^2 / 3kT$ , где  $\mu_{\text{я}} \text{эфф}$  – эффективный магнитный момент ядра, который примерно в 1000 раз меньше  $\mu_B$ , поэтому ядерная парамагнитная восприимчивость примерно в  $10^6$  раз меньше парамагнитной восприимчивости ионов.

**Библиография:**

- Вонсовский С. В. Магнетизм. – М., 1971.
- Херд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 142. Вып. 2.
- Ландау Л. Д. Электродинамика сплошных сред. / Лифшиц Е. М. – 4-е изд. – М., 2005.