

## Лекция -9-2005

### Лекция-9: Диамагнетизм вещества -2005

#### Введение

Все без исключения вещества можно считать магнетиками, поскольку любое из них тем или иным образом «откликается» при помещении во внешнее магнитное поле  $\vec{H}$ . Первоначально магнетики классифицировали по величине магнитной восприимчивости  $x$ , характера зависимости ее от  $H$  и температуры  $T$ , что позволило разграничить три основных типа магнитного состояния вещества: диамагнетизм, парамагнетизм и ферромагнетизм. Однако, подобная классификация оказалась несостоятельной когда были обнаружены другие типы магнетиков: антиферромагнетики, ферримагнетики, и так называемые неколлинеарные (слабые) ферромагнетики.

Магнитные свойства веществ, определяются взаимодействиями элементарных носителей магнетизма: электронов, ядер атомов, самих атомов и молекул. Только изучение типов связи и энергии взаимодействия между микроскопическими носителями магнетизма дает возможность объединить в рамках единого подхода все типы магнетиков .

#### **1. Диамагнетизм системы невзаимодействующих атомов и молекул.**

Явление диамагнетизма обусловлено эффектом электромагнитной индукции в элементарных электрических контурах атомов(образуемых движением электронов в атомах), помещенных во внешнее магнитное поле  $H$  . Как известно, при изменении потока магнитной индукции, пронизывающего электрический контур, в последнее возникает индуцируемый электрический ток, причем, такого направления (закон Ленца) что создаваемое им магнитное поле противодействует исходному изменению магнитного потока. В контуре образуемом движущимся в атоме электроном электросопротивление отсутствует, поэтому индуцируемый в момент включения магнитного поля ток сохраняется до тех пор, пока существует поле  $H$  . В силу вышесказанного, магнитное поле, создаваемое индуцируемым током и связанный с ним магнитный момент (диамагнитный) противоположны внешнему полю  $H$  . Из выше сказанного следует что явление диамагнетизма универсально и присуще всем веществам без исключения. Однако во многих случаях явление диамагнетизма не проявляется, поскольку слабый диамагнитный эффект ( $x \approx 10^{-5}$ ) «маскируется» значительно более сильными эффектами (парамагнитными и ферромагнитными). Диамагнетизм в «чистом » виде проявляется только в тех веществах, атомы, ионы, или молекулы которых не имеют результирующего магнитного момента

$(M_j = 0)$ , т. е. находятся в  $S_0$ -состоянии с  $j = L = S = 0$ . Типичными представителями одноатомных диамагнитных газов являются инертные газы:  $He, Ne, Ar, Kr, Xe$  (с  $x \approx -(1.5 \div 50) * 10^{-6}$ ). Диамагнетизм проявляют и двухатомные газы:  $H_2$  - водород,  $N_2$  - азот,  $Cl_2$  - хлор,  $NH_4$  - и др., а также вода, дерево, стекло, воск, нефть; ряд металлов: цинк, золото, ртуть и другие.

\* Классическая теория диамагнетизма по Ланжевену (1905 год).

Теория Ланжевена основывается на теореме Лармора, которая утверждает, что под действием внешнего магнитного поля  $\vec{H}$  на движение электрона вокруг ядра (его вращение с угловой скоростью  $\omega_0$ ) накладывается дополнительное движение – прецессия вращения электронной оболочки в целом с угловой частотой

$$\omega_H = \frac{eB}{2m} = \frac{e\mu_0 H}{2m} \quad (10.1)$$

вокруг направления внешнего поля  $\vec{H}$ . В результате результирующая угловая скорость движения электрона ( $\omega = \omega_0 \pm \omega_H$ ) изменяется на величину  $\omega_H$ , что равносильно возникновению дополнительного электрического тока и появлению магнитного момента  $\Delta\vec{\mu}$ , обратного полю  $\vec{H}$

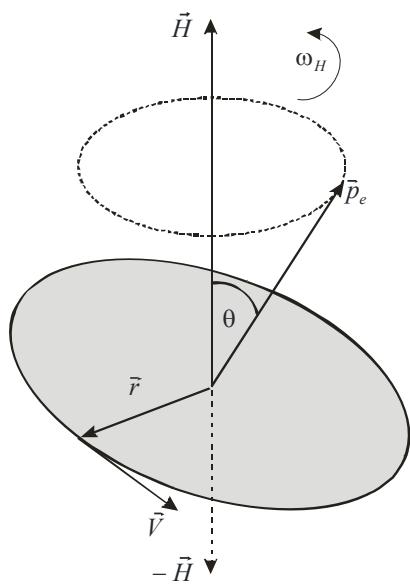


Рис.9.1 Схематическое изображение прецессии электронной орбиты

$(\vec{P}_e)$  вокруг направления поля  $\vec{H}$ ;  $R_{\perp}$  - проекция радиуса орбиты  $r$  на плоскость перпендикулярную  $H$ .

*Остановимся на этом вопросе подробнее.* Предположим, что электрон движется с некоторой угловой скоростью  $\omega_0$  по круговой орбите радиуса  $r$ , плоскость которой нормальна к вектору напряженности внешнего магнитного поля  $\vec{H}$  (рис. 9.1). В отсутствие магнитного поля ( $H = 0$ ) на электрон действует центробежная кулоновская сила, абсолютная величина которой:

$$F_K = k \frac{e^2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} . \quad (10.2)$$

Эта сила равна по абсолютной величине центробежной силе инерции

$$F_{u.u.} = \frac{mV^2}{r} = mr\omega_0^2 = k \frac{e^2}{r^2} . \quad (10.3)$$

При включении магнитного поля  $\vec{H}$  на движущийся электрон кроме вышеупомянутых сил будет действовать еще и сила Лоренца  $F_L$ , направленная по радиусу  $r$  орбиты. В зависимости от направления вектора  $\vec{\omega}$  или вектора момента  $\vec{P}_e = m\vec{V} \times \vec{r}$  количества движения (т.е. в зависимости от направления вращения) она будет ориентирована либо к ядру атома либо от ядра атома – по правилу левой руки.

$$\vec{F}_L = -e_o \vec{V} \times \vec{B} \quad (10.4)$$

Ее величина либо вычитается, либо прибавляется к величине  $e^2 / r^2$  знак «-» означает что (учитывает отрицательный заряд электрона) сила  $\vec{F}_L$  обратна по направлению вектору  $-e\vec{V} \times \vec{B}$ , направление которого определяем по правилу векторного произведения (или по правилу левой руки). В теории утверждается, что появление этой силы не вызывает изменения радиуса орбиты  $r$ , а включение поля  $\vec{H}$  приводит только к увеличению или уменьшению угловой скорости обращения электрона  $\omega_0$  на величину  $\omega_H$ .

Хотя это утверждение и кажется на первый взгляд неожиданным, оно может быть доказано строгим отчетом. Указанное предположение означает, что в каждый момент времени в атоме должно сохраняться равновесие между силами действующими на электрон.

Указанное условие равновесия (уравнение движения электрона) будет иметь вид:

$$F_K = F_{u.u.} = mr\omega_0^2 ,$$

или

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \pm eVB = mr\omega^2 . \quad (10.5)$$

С учетом (10.3) получаем

$$mr\omega_0^2 \pm erVB = mr\omega^2, \quad (10.6)$$

где:  $\omega$  - угловая скорость электрона при  $\vec{H} \neq 0$ .

Что дает уравнение движения в виде:

$$\omega^2 \pm \frac{eB}{m}\omega - \omega_0^2 = 0, \quad (10.7)$$

где:  $\frac{eB}{m} = \omega_H$ .

Решая квадратное уравнение относительно  $\omega$  получаем:

$$\omega = \pm \omega_H \pm \sqrt{\omega_0^2 + \omega_H^2}. \quad (10.8)$$

Величина  $\omega_H = \frac{eB}{2m} \approx 10^{12} \text{ сек}^{-1}$  мала по сравнению с  $\omega_0 \approx 10^{16} \text{ сек}^{-1}$  даже при очень сильных полях ( $H \approx 10^5 \text{ э}$ ). Поэтому можно записать:

$$\omega \approx \omega_0 \pm \frac{eB}{2m} \quad (10.9)$$

Величина:

$$\omega_H = \frac{eB}{2m} = \frac{e\mu_0 H}{2m} \quad (10.10)$$

носит название **ларморовской частоты (частоты ларморовской прецессии)**. Она и определяет степень влияния поля  $\vec{H}$  на орбитальное движение электрона в атоме.

Таким образом, под влиянием поля  $\vec{H}$  электронные оболочки начинают вращаться вокруг направления вектора  $\vec{H}$  с частотой  $\omega_H$ . То есть, угловая частота вращения  $\omega$  электронов изменяется на эту величину:

$$\omega_H = \frac{eB}{2m} = \frac{e\mu_0 H}{2m},$$

Это эквивалентно возникновению дополнительного электрического тока (кругового) силой:

$$i = (-ze_0) \frac{1}{T} = (-ze_0) \frac{\omega_H}{2\pi} = \frac{-ze_0^2 B}{4\pi m}, \quad (10.11)$$

с которым связан дополнительный магнитный момент равен

$$\mu_D = iS_{\perp} = \frac{-ze_0^2 B}{4\pi m} \pi \overline{R_{\perp}^2} = \frac{-ze_0^2 B}{4m} \overline{R_{\perp}^2} . \quad (10.12)$$

В формулу (10.12) входят следующие величины:  $z$  - число электронов в атоме;  $\overline{S_{\perp}}$  - среднее значение проекции площадей орбит  $S_{\perp}$  отдельных электронов -  $S_{\perp} = \pi R_{\perp}^2$  на плоскость, перпендикулярную к магнитному полю  $\vec{H}$ .  $\overline{R_{\perp}^2}$  - среднее значение квадратов проекции радиусов  $R_{\perp}$  орбит отдельных электронов на направление поля  $\vec{H}$ .

Для сферически симметричной электронной оболочки атома:

$$\overline{R_{\perp}^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$$

среднее значение квадрата расстояния электронов от оси, проходящей через ядро атома параллельно полю  $\vec{H}$ .

В то же самое время, средний квадрат расстояния электронов от центра атома ядра  $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2}$ .

Тогда, для сферически симметричного заряда в атоме получаем:

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3} \overline{r^2}; \\ -\overline{R_{\perp}^2} &= \frac{2}{3} \overline{r^2} . \end{aligned} \quad (10.13)$$

С учетом (10.13), для диамагнитного момента единицы объема вещества (намагниченности вещества  $M = \frac{M}{V}$ ) будем иметь:

$$M_D = \frac{M_D}{V} = -\frac{nze_0^2 B}{6m} \overline{r^2} . \quad (10.14)$$

Диамагнитная восприимчивость (единицы объема вещества) равна

$$\chi_D = \frac{M}{H} = -\frac{\mu_0 ze_0^2}{6m} \overline{r^2} , \quad (10.15)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$  - магнитная проницаемость в вакууме;  $m$  - масса электрона;  $n$  - число атомов (ионов) в единице объема вещества;  $ze_0$  - заряд атома (иона);  $\overline{r^2}$  - среднее значение квадратов радиусов электронных орбит в атоме (а том числе и по времени).

Формулы (10.14) и (10.15) представляют известные уравнения Ланжевена для диамагнитной восприимчивости (намагниченности) вещества, атомы которого не взаимодействуют между собой. Из них видно, что диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры и не зависит от напряженности поля  $H$ :  $\chi_D \neq f(T)$ ,  $\chi_D \neq f(H)$ .

Типичные значения  $\chi_D$  для классических диамагнетиков (инертных газов) очень малы  $\chi_D \approx -10^{-6}$  и практически не зависят от температуры, что находится в согласии с теорией Ланжевена. Формула Ланжевена (10.15) применима не только к инертным газам, но также и к ионам в так называемых «разведененных» растворах, электронная оболочка которых (ионов) подобна оболочке атомов инертных газов. ([Вонсовский С.В., 1953г., с. 94]). В диэлектриках (твердых телах) диамагнетизм ионных остовов также приближенно описывается формулой Ланжевена. [Ч. Киттель- с. 517].

**Примечание 1.** В ряде случаев, (при измерениях) пользуются грамм-атомной или молярной восприимчивостью; в результате получают величины восприимчивости:

$\chi_D = \frac{M}{VH}$  - безразмерная; тогда как, согласно (10.15) где  $M = \frac{M}{V}$  - магнитный момент единицы объема:  $(\chi_D)_{y\delta} = \frac{M}{mH} = \frac{M}{\rho VH} \Rightarrow \left[ \frac{1}{\rho} \right] \Rightarrow \frac{m^3}{\kappa g}$  - для удельной (в единице массы) восприимчивости.

## 2. Элементы квантово-механической теории диамагнетизма

(Вонсовский Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 95-99)

Квантово-механическая теория диамагнетизма (и парамагнетизма) системы атомов и молекул наиболее строго была разработана американским физиком Ван-Флеком (1926). Эта теория для случая симметричной электронной оболочки дает такую же формулу для диамагнитной восприимчивости совокупности невзаимодействующих атомов (ионов,

ионных составов в кристаллическом теле), с той лишь разницей, что расчет  $\overline{r^2} = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \overline{r_i^2}$

для конкретного распределения электронов в атоме должен быть определен в рамках квантовой механики. Порядок величины диамагнитной восприимчивости  $\chi_D$  системы атомов

и ионов согласно формуле квантовой теории, такой же, как и по классической формуле (10.15) и согласуется с опытом:  $\chi_D$  - не зависит от поля  $H$  и температуры  $T$ .

В общем случае согласно теории Ван-Флека :

$$\chi_D = -\frac{nl^2}{6m} \sum_{i=1}^z \overline{r_i^2} + \frac{2}{3} n \sum_{n'm'} \frac{\left| \langle nm | M_i | n'm' \rangle \right|^2}{E_{n'm'} - E_{nm}}, \quad (10.16)$$

где  $n$  - число частиц (атомов, ионов) в единице объема;  $l, m$  - масса и заряд электрона  $E_{nm}$  - энергия основного состояния (описываемого волновой функцией  $\psi_{(2)}^e$  квантовыми числами  $n, m$ );  $E_{n'm'}$  - энергия возбужденного состояния ( $n', m'$  - состояния)  $\langle nm | M_i | n'm' \rangle$  - матричный элемент оператора орбитального магнитного момента атома

О втором члене в (10.16) принято говорить как о Ван-Флековском парамагнетизме. Вещество является диамагнитным или парамагнитным в зависимости от того, какой из членов в правой части последнего уравнения преобладает. В случае диамагнитных газов или растворов атомы и ионы в нормальном состоянии (при  $H=0$ ) не имеют собственного момента, т.е. диагональные компоненты  $\langle nm | M_i | n'm' \rangle = 0$ . Если, кроме того, электрическое поле ядра атома или иона обладает шаровой симметрией, то и все недиагональные матричные элементы  $\langle nm | M_i | n'm' \rangle$  (при  $n'm' \neq nm$ ) равны нулю. Поэтому, второе слагаемое в (10.16) исчезает, и в этом случае диамагнитная восприимчивость целиком определяется первым членом в первой части (10.16), как и в классической формуле (10.15).

#### \* К вопросу о диамагнетизме молекул

[Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме -1953 г., стр. 98-104]  
[Ч.Китель- 1978,- с. 518])

Классическая теория Ланжевена не рассматривает диамагнетизма системы молекул (т.е. газов, образуемых многоатомными молекулами) [т.к. при выводе формулы Ланжевена неявно предполагается, что направление поля  $\vec{H}$  совпадает с осью симметрии системы. Для большинства молекул это условие не выполняется, и поэтому необходимо пользоваться общей теорией Ван-Флека. Квантовая теория, по крайней мере в принципе, дает возможность получить полное решение задачи, а в случае простейших молекул (в молекуле водорода) дает и количественно правильный результат. Согласно Ван-Флеку, диамагнитная восприимчивость системы многоатомных молекул (у которых  $M_j=0$  в отсутствие внешнего поля  $H$ ) выражается формулой (10.16), с той разницей, что входящие в нее величины

$(W, M_j, E_{nm}, E_{n'm'}, \overline{r^2})$  следует отнести к молекуле. Величина  $\chi_D$  для молекул также мала, поскольку оба члена, входящих в (10.16) имеют порядок  $\approx 10^{-6}$ . Она также практически не зависит от температуры. Количественный расчет  $\chi_D$  для молекул труднее из-за сложности в определении волновых функций  $\psi_{(r,x)}$  системы. Для простейшей из молекул (молекулы водорода  $H_2$ ) расчеты Ван-Флека и Франка (1929г.) дали следующие результаты:

$$\chi_{D,\text{моля}} = -4,71 \cdot 10^{-6} + 0,51 \cdot 10^{-6} = -4,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Экспериментальные значения колеблются в от  $-3,9 \cdot 10^{-6}$  до  $-4,0 \cdot 10^{-6}$  [Ч.Киттель с. 517].

*Примечание 2: здесь и в других местах часто берут, так называемую молярную (1-го моля) диамагнитную восприимчивость вещества, которую получают*

$$\chi_{\text{моля}} = \frac{M_{1-\text{гомоля}}}{H} = \frac{M_{\text{молекулы}} \cdot N_A}{H}, \quad [\chi_M] = \frac{1A \cdot M^2}{1\text{моль} \cdot A/M} = \left[ \frac{M^3}{\text{моль}} \right] \Rightarrow \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right].$$

Такая размерность  $\left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right]$  и используется при вычислениях и экспериментах для

диамагнитной молярной (1-го моля!) и атомной (1-го грамм-атома) восприимчивости [Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 99-103] 517].

Расчет диамагнитной восприимчивости  $\chi_D$  более сложных молекул, чем  $H_2$ , вызывает большие трудности. Экспериментальные исследования  $\chi_D$  широко проводил Щур Я.С. Например, в опытах было установлено, что величина диамагнитной восприимчивости для воды  $H_2O$  при  $20^\circ$  равна  $\chi_{D,\text{моля}} = -0,7218 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$  [Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме 1953 г. стр.81], она незначительно зависит от температуры – падает при повышении температуры. Полагают, что причиной такой зависимости является деполимеризация молекул с температурой, которая вызывает небольшое изменение в структуре электронной оболочки молекулы. Эти изменения должны происходить наиболее резко при плавлении и испарении, что в некоторых случаях фактически приводит к сильному изменению диамагнитной восприимчивости (как например, при плавлении сурьмы).

## Лекция-10. Диамагнетизм металлов

[[Вонсовский Современное учение о магнетизме 1953 г. стр.104-114],

[Вонсовский С.В. Магнетизм 1971 стр. 175-215]

[Чечерников В.И магнитные измерения стр. 84-85]

[Кринчик Г.С. 1985г. Стр. 37-38])

Диамагнитные свойства проявляются и у довольно большой группы металлов, атомы которых в отсутствие внешнего поля  $H = 0$  не имеют результирующего магнитного момента ( $M_j = 0$ ). [Вонсовский С.В. Магнетизм 1971 стр. 167]

В таблице 1. [Вонсовский С.В. Магнетизм 1971 стр.167] приведены значения грам-

атомных  $\chi_A \cdot 10^{-6}$  и объемных  $\chi \cdot 10^6$  ( $\chi = \frac{M}{VH}$  - величина безразмерная) восприимчивости

диамагнитных металлов при комнатной температуре:

металл	$\chi_A \cdot 10^{-6}$	$\chi \cdot 10^6$		металл	$\chi_A \cdot 10^{-6}$	$\chi \cdot 10^6$
Медь (Cu)	-5,41	-0,76		Индий (In)	-12,6	-0,8
Серебро( Ag )	-21,5	-2,1		Талий (d-Tl)	-58,0	-3,37
Золото ( Au )	-29,59	-2,9		Олово( Sn )	-3,7	-0,184
Бериллий ( Be )	-9,02	-1,83		Свинец( Pb )	-24,86	-1,36
Цинк( Zn )	-11,40	-1,24		Мышьяк ( As )	-5,5	-0,42
Кадмий ( Cd )	-19,7	-1,52		Сурьма( Sb )	-107	-5,9
Ртуть( Hg )	-33,3	-2,25		Теллур( Te )	-40,8	-2,0
Галлий( Ag )	-21,7	-1,84		Висмут ( Bi )	-284,0	-13,0

Диамагнетизм металлов как в твердом, так и в жидкоком состоянии обусловлен атомными основами (ионами) и электронами проводимость (газом электронов проводимости).

Вместе с тем, и это сейчас нас интересует в большей степени, электроны проводимости обладают не только парамагнетизмом, но и диамагнетизмом. Хотя, согласно классической теории диамагнитная восприимчивость электронного газа в решетке кристалла должна быть не равна нулю.

Ландау Л.Д. (1930 г.) учитя то обстоятельство, что энергия движения электронов в поле  $\vec{H}$  квантуется, показал, что квантовый газ свободных электронов должен проявлять диамагнитные свойства. Согласно Л.Д. Ландау формула для диамагнитной восприимчивости электронного газа имеет вид:

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{ом}} = -\frac{\mu_0 4m\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

где  $\mu_B$  магнетон Бора;  $h$  - постоянная Планка;  $m$  - масса электрона;  $n$  - число электронов в единице объема.

Из этой формулы следует, что диамагнитная восприимчивость электронного газа не зависит от температуры  $T$  и напряженности магнитного поля  $H$ .

Приведенная выше формула Ландау была получена для случая газа «свободных» частиц; на самом же деле электроны проводимости испытывают действия периодического поля кристаллографической решетки (в углах которых расположены ионы). В первом приближении это можно учесть, если в (16) вместо массы электрона  $m$  подставить ее эффективную массу  $m^* \neq m$ . Таким образом, строгий отчет показывает, диамагнитная восприимчивость металлов состоит из суммы трех слагаемых: диамагнитной восприимчивости ионов  $\chi_q^{(1)}$ , восприимчивости электронов проводимости  $\chi_{\text{она}}^{(2)}$ , и наконец еще одного члена добавочного члена  $\chi_{\text{она}}^{(3)}$ , определяемого величиной взаимодействия электронов в кристаллической решетке. Из теории, в частности следует, что большой диамагнитной восприимчивостью должны обладать щелочно-земельные металлы и висмут. Величина  $\chi_{\text{она}}^{(3)}$  не имеет столь простого аналога, как первые два слагаемых, и зависит от характера и величины связи электронов в кристаллической решетке.

Вышеупомянутые теоретические расчеты выполнены в рамках приближения, поэтому являются весьма приближенными, а их численные результаты лишь качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Осцилляционный эффект (эффект де Гааза и Ван Альфена) (1931г.)

[см. теорию в кн. Кринченка 1985 г. с.38]

Еще в 1931 году де Гааз и Ван Альфен обнаружили диамагнитное изменение магнитного момента  $\vec{M}$  образца висмута ( $Bi$ ) при монотонном изменении напряженности магнитного

поля  $\vec{H}$  в области низких температур ( $T = 4.2^\circ K$  - гелиевые температуры). Паерлс (1933г.) и несколько позже Блекман (1938г.), а затем Акиезер (1939г.), Ландау (1939г.) Лифшиц И.М. и Косевич (1954,1955 г.) и другие авторы построили строгую теорию данного эффекта, обобщив теорию Ландау на случай низких температур, когда:

$$\Delta E = \mu_B H \mu_0 \approx RT$$

(Теория Ландау была разработана для случаев высоких температур, когда  $\mu_B H \mu_0 \ll RT$ ).

По сути дела решается уравнение движения свободного электрона в магнитном поле  $H$  - уравнение Шредингера на случай когда  $\mu_B H \approx RT$ .

Полученный в этих работах теоретический ход восприимчивости с полем нашел свое подтверждение в экспериментальных исследованиях Б.Г. Лазарева, Веркина и их сотрудников (1951-1957 г.г.). в частности в этих работах было показано, что эффект де Газа-ван Альфена, т.е. периодическая зависимость диамагнитной восприимчивости  $\chi_{dia}$  от напряжения магнитного поля при низких температурах  $\mu_B H > RT$ , наблюдается не только для висмута, но также и других нормальных металлов – цинке, олове, бериллии, индии, кадмии, галлии. Таким образом, это явление следует рассматривать не как аномальный эффект для висмута, а как универсальное свойство металлического состояния вещества (связанного с магнитной восприимчивостью электронного газа).



Примечание: [Вонсовский С.В. Магнетизм 1971, с. 179, стр. 223]

Эффект де Гааза-ван Альфена ( осцилляция магнитной восприимчивости вещества – связанные с осцилляцией той части магнитной восприимчивости, которая присуща (связана) электронному газу в кристаллах решетки металла) наблюдается не только в металлах нормальных элементов, но и в переходных металлах ( $Cr, Mo, W$  ).

Методы исследования диамагнитной восприимчивости слабомагнитных веществ (диа-и парамагнетиков)

[см. кн. Чичерникова В.И. Магнитные измерения МГУ 1963 г. глава 7 стр. 84-109].

Теория методов.

Большинство методов определения магнитной восприимчивости слабомагнитных веществ ( $x_y$  и  $x_r$ ) основано на измерении механической силы  $\vec{f}$ , которая действует на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле  $H$ . Известно, что на тело с магнитным моментом  $\vec{M}$  в неоднородном магнитном поле действует сила, составляющая  $f_x$  которой вдоль оси  $x$  равна

$$f_z = M \frac{dH}{dz} \mu_0 \quad (17)$$

где  $\frac{dH}{dz}$  - градиент поля

Учитывая, что:  $M = VI = VH$ , или

$$M = Gm = m\chi_{y0}H \quad (18)$$

где  $m$  - масса образца,  $G_m = \frac{M}{m}$  - удельная намагниченность соотношения (17) можно

переписать в виде:

$$f_z = m\chi_{y0}H \frac{dH}{dz} \mu_0 \quad (19)$$

таким образом, измерив величину силы  $f_z$  и зная  $H \frac{dH}{dz}$ , нетрудно найти значения

магнитной восприимчивости  $\chi_{y0}$  исследуемого образца ( $\frac{M^3}{Kz}$ ) на практике часто проводят, так

называемое, относительное измерение, когда не обязательно знать величину  $H \frac{dH}{dz}$ . В таких

случаях для установки используют вещество с известной магнитной восприимчивостью;

тогда:

$$(f_z)_0 = m_0\chi_{y0}H \frac{dH}{dz} \mu_0 \quad (20)$$

исключив  $H \frac{dH}{dz}$  из уравнений (19) и (20) и приравняв их, получим:

$$x_{y\theta} = \frac{m_0}{m} \chi_0 \frac{f_z}{(f_z)_0} \quad (21)$$

Конкретно применяют несколько различных методов:

1. Например – Метод прецезионных весов (измеряют силу) Фарадея-Сексмита для малых образцов .
2. Метод Гуи (для длинного цилиндрического образца).

В методе Гуи, данный цилиндрический образец используемого материала подвешивается между полюсами электромагнита таким образом, чтобы один его конец находился вне электромагнита, где напряженность поля  $H \approx 0$ , а другой конец образца располагался в области центра, с максимальной напряженностью магнитного поля  $H = H_{\max}$ .

В таком случае для образца будет действовать сила, направленная вдоль длины его в сторону увеличения магнитного поля (для парамагнетиков). Эта сила, как следует из формулы (19), равна

$$f = \frac{1}{2} \chi_{y\theta} H^2 S \rho \mu_0$$

где  $\chi$  - объемная восприимчивость вещества (безразмерной величины) если, при использовании метода Гуи, необходимо измерить  $\chi$  порошкового материала, то применяют сложные (кварцевые) ампулы заполненные исследуемым веществом. Для использования восприимчивости жидкостей, например, используют стандартные стеклянные ампулы длиной порядка 150 мм и диаметром 20-30мм. Для определения силы  $f$  действующее на вещество при этом используют обычные аналитические микровесы. Сила  $f$  в методе Гуи достигает величины  $f \approx 0.1$ .

$$\omega_H = \frac{eB}{2m} = \frac{e\mu_0 H}{2m}$$

вокруг направления внешнего поля  $\vec{H}$ .

В результате результирующая угловая скорость движения электрона ( $\omega = \omega_0 \pm \omega_H$ ) изменяется на величину  $\omega_H$ , что равносильно возникновению дополнительного электрического тока и появлению магнитного момента  $\Delta \vec{\mu}$ , обратного полю  $\vec{H}$

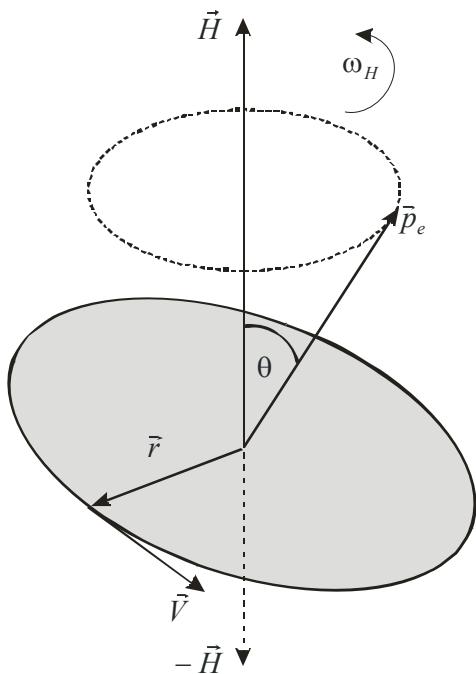


Рис. Схематическое изображение процессии электрической орбиты ( $\vec{P}_e$ ) вокруг магнитного поля  $\vec{H}$ .

Остановимся на этом несколько подробнее.

Предположим, что электрон движется с некоторой угловой скоростью по круговой орбите радиуса  $r$ , плоскость которой нормальна к вектору напряжения внешнего магнитного поля  $\vec{H}$  (рис. 1). В отсутствие магнитного поля на электрон действует центростремительная кулоновская сила, абсолютная величина которой

$$F_K = k \frac{e^2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (1)$$

эта сила равна по абсолютной величине центробежной силе инерции

$$F_{u.u.} = \frac{mV^2}{r} = mr\omega_0^2 = k \frac{e^2}{r^2} \quad (2)$$

где  $\omega_0$  - угловая скорость вращения электрона при  $H = 0$ .

При включении магнитного поля  $\vec{H}$  на движущийся электрон кроме вышеупомянутых сил будет действовать еще и сила Лоренца  $F_L$ , направленная по радиусу  $r$  орбиты (в зависимости от направления вектора  $\vec{\omega}$  или вектора момента  $\vec{P}_e = m\vec{V} \times \vec{r}$  количества движения – т.е. в зависимости от направления вращения) она будет ориентирована либо к ядру атома либо от ядра атома – по правилу левой руки.

$$\vec{F}_L = -e\vec{V} \times \vec{B} \quad (3)$$

Ее величины либо вычитываются, либо прибавляются к величине  $e^2/r^2$  знак «-» означает что (учитывает отрицательный заряд электрона) сила  $\vec{F}_L$  обратна по направлению вектору  $-e\vec{V} \times \vec{B}$ , направление которого определяем по правилу (или по правилу левой руки). В теории утверждается, что появление этой силы не вызывает изменения радиуса орбиты  $r$ , а включение поля  $\vec{H}$  приводит только к увеличению или уменьшению угловой скорости обращения электрона  $\omega_0$  на величину  $\omega_H$ .

Хотя это утверждение и кажется на первый взгляд неожиданным, оно может быть доказано строгим отчетом [Школьский т. 1 стр. 252]. указанное предположение означает, что в каждый момент времени в атоме должно сохраняться взаимодействие между силами действующими на электрон. Указанное условие равновесия (уравнение движения электрона) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} F_K &= F_{u.u.} = mr\omega_0^2 \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \pm eVB &= mr\omega^2 \end{aligned} \quad (4)$$

или с учетом (2)

$$mr\omega_0^2 \pm erVB = mr\omega^2 \quad (5)$$

где:  $\omega$  - угловая скорость электрона при  $\vec{H} \neq 0$ .

Что дает уравнения движения в виде:

$$\omega^2 \pm \frac{eB}{m}\omega - \omega_0^2 = 0 \quad (6)$$

где:  $\frac{eB}{m} = \omega_H$

Решая квадратное уравнение относительно  $\omega$  получаем:

$$\omega = \pm\omega_H \pm \sqrt{\omega_0^2 + \omega_H^2} \quad (7)$$

Величина  $\omega_H = \frac{eB}{2m} \approx 10^{12} \text{ сек}^{-1}$  мала по сравнению с  $\omega_0 \approx 10^{16} \text{ сек}^{-1}$  даже при очень сильных полях ( $H \approx 10^5 \text{ э}$ ). Поэтому можно записать:

$$\omega \approx \omega_0 \pm \frac{eB}{2m} \quad (8)$$

Величина:

$$\omega_H = \frac{eB}{2m} = \frac{e\mu_0 H}{2m} \quad (9)$$

носит название **ларморовской частоты**.

Она определяет собой величину влияния магнитного поля  $\vec{H}$  на орбитальное движение электрона в атоме или **частоты ларморовской процессии**.

Прецессия электрической орбиты радиуса  $\vec{r}$  вокруг направления  $\vec{H}$ .

$R_\perp$  - проекция радиуса орбиты  $r$  на плоскость перпендикулярную  $H$ .

И так, под влиянием поля  $\vec{H}$  электронные оболочки начинают процессировать вокруг направления вектора  $H$  с частотой  $\omega_H$

То есть электронов угловая скорость (угловая частота вращения  $\omega_0$ ) изменяется на эту величину:

$$\omega_H = \frac{eB}{2m} = \frac{e\mu_0 H}{2m},$$

что эквивалентно возникновению дополнительного электрического тока (кругового) силой:

$$i = (-ze_0) \frac{1}{T} = (-ze_0) \frac{\omega_H}{2\pi} = \frac{-ze_0^2 B}{4\pi m} \quad (10)$$

с которым связан дополнительный магнитный момент:

$$\mu_D = iS_\perp = \frac{-ze_0^2 B}{4\pi m} \pi \bar{R}_\perp^2 = \frac{-ze_0^2 B}{4m} \bar{R}_\perp^2 \quad (11)$$

в формулу (11) входят следующие величины:  $z$  - число электронов в атоме;  $\bar{S}_\perp$  - среднее значение проекции площадей орбит  $S_\perp$  отдельных электронов  $S_\perp = \pi R_\perp^2$  на плоскость перпендикулярную к магнитному полю  $\vec{H}$ .  $\bar{R}_\perp^2$  - среднее значение квадратов проекции радиусов  $R_\perp$ , орбит отдельных электронов на направление поля  $\vec{H}$ . Для сферической симметричной электронной оболочки атома:

$$\bar{R}_\perp^2 = \bar{x^2} + \bar{y^2}$$

среднее значение квадрата расстояния электронов от оси, проходящее через ядро атома параллельно полю.

В то же время средний квадрат расстояния электронов от центра атома ядра есть

$$\bar{r^2} = \bar{x^2} + \bar{y^2} + \bar{z^2}$$

тогда, для сферически симметричного заряда в атоме имеем:

$$\begin{aligned} \overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} &= \frac{1}{3} \overline{r^2}; \\ \frac{3}{2} \overline{R_\perp^2} &= \overline{r^2} \Rightarrow \overline{R_\perp^2} = \frac{2}{3} \overline{r^2} \end{aligned} \quad (12)$$

С учетом (12), диамагнитного момента единицы объема вещества (намагниченности

вещества  $I = \frac{M}{V}$ ) будем иметь:

$$I_0 = \frac{M_D}{V} = -\frac{nze_0^2 B}{6m} \overline{r^2} \quad (13)$$

Диамагнитная восприимчивость (единицы объема вещества) равна

$$\chi_D = \frac{I}{H} = -\frac{\mu_0 z e_0^2}{6m} \overline{r^2} \quad (14)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$  - магнитная проницаемость в вакууме;

$m$  - масса электрона;

$n$  - число атомов (ионов) в единице объема вещества;

$ze_0$  - заряд атома (иона);

$\overline{r^2}$  - среднее значение квадратов радиусов электронных орбит в атоме (а том числе и по времени).

Это и есть классический результат Ланжевена для диамагнитной восприимчивости вещества, атомы (ионы) которого не взаимодействуют.

Примечание: в ряде случаев, (при измерениях) пользуются грамм-атомной или молярной восприимчивостью вещества; в результате получаются измеренные величины восприимчивости:

$\chi_D = \frac{i}{H} = \frac{M}{VH}$  - безмерная, величина согласно (14) где  $I = \frac{M}{V}$  - магнитный момент единицы объема

$$(\chi_D)_{yo} = \frac{M}{mH} = \frac{M}{\rho VH} \Rightarrow \left[ \frac{1}{\rho} \right] \Rightarrow \frac{m^3}{\kappa g} - \text{для удельной (в един. массы) восприимчивости.}$$

Формула Ланжевена (14) показывает, что диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры :

$$\chi_D \neq f(T)$$

и не зависит от напряженности поля  $H$

$$\chi_D \neq f(H)$$

Типичные значения  $\chi_D$  для классических диамагнетиков (инертных газов) очень малы  $\chi_D \approx -10^{-6}$  и практически не зависят от температуры, что находится в качестве согласии в формуле Ланжевена.

Формула Ланжевена (14) применима не только к инертным газам, но также и к ионам разведенных растворов, электронная оболочка которых (ионов) подобна оболочке атомов инертных газов. [Вонсовский С.В. Современные учения 1983 с. 94] в диэлектриках (твердых телах) диамагнетизм ионных составов также приближенно описывается формулой Ланжевена. [Киттель с. 517].

Понятие о квантово-механической теории диамагнетизма (свободных атомов, ионов, и молекул)

[Вонсовский Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 95-99]

[Преображенский стр. 25]

[Чечерников В.И. стр. 84-85]

Квантово-механическая теория диамагнетизма (и парамагнетизма) системы атомов и молекул наиболее строго была разработана американским физиком Ван-Флеком (1926). Этп теория для случая симметричной электронной оболочки дает такую же формулу для диамагнитной восприимчивости совокупности невзаимодействующих атомов (ионов,

ионных составов в кристаллическом теле), с той лишь разницей, что расчет  $\overline{r^2} = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \overline{r_i^2}$  для конкретного распределения электронов в атоме должен быть выложен квантовомеханически. Порядок величины диамагнитной восприимчивости  $\chi_D$  системы атомов и ионов согласно формуле квантовой теории, такой же, как и по классической формуле (14) [Вонсовский Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 97-98] и согласуется с опытом. То есть,  $\chi_D$  - не зависит от поля  $H$  и температуры  $T$ .

В общем случае согласно теории Ван-Флека [Вонсовский. Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 97] . [Киттель с. 517]:

$$\chi_D = -\frac{nl^2}{6m} \sum_{i=1}^z \overline{r_i^2} + \frac{2}{3} n \sum_{n'm'} \frac{\langle nm|M_i|n'm'\rangle|^2}{E_{n'm'} - E_{nm}}$$

где  $n$  - число частиц (атомов, ионов) в единице объема;  $l, m$  - масса и заряд электрона  $E_{nm}$  - энергия основного состояния (описываемого волновой функцией  $\psi_{(2)}^e$  квантовыми числами  $n, m$ );

$E_{n'm'}$  - энергия возбужденного состояния ( $n', m'$  - состояния)

$\langle nm|M_i|n'm'\rangle$  - матричный элемент оператора орбитального магнитного момента атома (иона).

О втором члене в (15) принято говорить как о Ван-Флековском парамагнетизме. Вещество является диамагнитным или парамагнитным в зависимости от того, каков из членов в правой части (15) преобладает. В случае диамагнитных газов или растворов атомы и ионы в нормальном состоянии (при  $H=0$ ) не имеют собственного момента т.е. диагональные компоненты  $\langle nm|M_i|n'm'\rangle = 0$ . если, кроме того, электрическое поле ядра атома или иона обладает шаровой симметрией, то и все недиагональные матричные элементы  $\langle nm|M_i|n'm'\rangle$  (при  $n'm' \neq nm$ ) равны нулю. Поэтому второе слагаемое в (15) исчезает, и в этом случае диамагнитная восприимчивость целиком определяется первым членом в первой части (15), как и в классической формуле (14).

### Диамагнетизм молекул (теория)

[Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 98-99, стр. 103]

[Ч.Китель 1978 с. 518]

Классическая теория Ланжевена не рассматривает диамагнетизма системы молекул (т.е. газов, образуемых многоатомными молекулами) [т.к. при выводе формулы Ланжевена неявно предполагается, что направление поля  $\vec{H}$  совпадает с осью симметрии системы. Для большинства молекул это условие не выполняется, и поэтому необходимо пользоваться общей теорией Ван-Флека. [Ч.Китель с. 517].

Квантовая теория, по крайней мере в принципе, дает возможность получить полное решение задачи, а в случае простейших молекул (например в молекуле водорода) дает и количественно правильный результат. Согласно Ван-Флеку диамагнитная восприимчивость

системы многоатомных молекул (у которых  $M_j = 0$  в отсутствие внешнего поля  $H$ ) выражается формулой (15), с той лишь разницей, что входящие в нее величины ( $W, M_j, E_{nm}, E_{n'm'}, \overline{r^2}$ ) следует отнести к молекуле. Величина  $\chi_D$  для молекул также мала, поскольку оба члена, входящих в (15) имеют порядок  $\approx 10^{-6}$ ; она также практически не зависит от температуры. Количественный расчет  $\chi_D$  для молекул, труднее чем для атомов, из-за сложности в определении волновых функций  $\psi_{(r,x)}$  системы.

Для простейшей из молекул (молекуле водорода  $H_2$ ) расчеты Ван-Флека и Франка (1929г.) дали следующие результаты:

$$\chi_{D,\text{моля}} = -4,71 \cdot 10^{-6} + 0,51 \cdot 10^{-6} = -4,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$$

экспериментальные значения колеблются в пределах от  $-3,9 \cdot 10^{-6}$  до  $-4,0 \cdot 10^{-6}$  [Ч.Китель с. 517]

Примечание: здесь и в других местах часто берут, так называемую молярную (1-го моля) диамагнитную восприимчивость вещества, которую получают

$$\chi_{\text{моля}} = \frac{M_{1-\text{го моля}}}{H} = \frac{M_{\text{молекулы}} \cdot N_A}{H}, \quad [\chi_M] = \frac{1A \cdot M^2}{1\text{моль} \cdot A/M} = \left[ \frac{M^3}{\text{моль}} \right] \Rightarrow \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right]$$

вот такая размерность  $\left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right]$  и используется при вычислениях и экспериментах для диамагнитной молярной (1-го моля!) и атомной (1-го грамм-атома) восприимчивости [Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме 1953 г. стр. 99-103], [Ч.Китель 1978 с. 517].

Расчет диамагнитной восприимчивости  $\chi_D$  более сложных молекул (чем  $H_2$ ) прос. большие трудности. Экспериментальные исследования  $\chi_D$  широко проводил Щур Я.С.

Например, величина диамагнитной восприимчивости для воды  $H_2O$  при  $20^\circ$  равна

$\chi_{D,\text{моля}} = -0,7218 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{моль}$  [Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме 1953 г. стр.81] она незначительно зависит от температуры – падает при повышении температуры. Полагают, что причиной такой зависимости является депоримеризация молекул с температурой, которая вызывает небольшое изменение в структуре электронной оболочки молекулы. Эти изменения должны происходить наиболее резко при плавлении и испарении, что в некоторых случаях фактически приводит к сильному изменению диамагнитной восприимчивости, например при плавлении сурамы.

## Диамагнетизм металлов

[Вонсовский Современное учение о магнетизме 1953 г. стр.104-114],

[Вонсовский С.В. Магнетизм 1971 стр. 175-215]

[Чечерников В.И магнитные измерения стр. 84-85]

[Кринчик Г.С. 1985г. Стр. 37-38]

Диамагнитные свойства проявляются и у довольно большой группы металлов, атомы которых в отсутствие внешнего поля  $H=0$  не имеют результирующего магнитного момента ( $M_j=0$ ). [Вонсовский С.В. Магнетизм 1971 стр. 167]

В таблице 1. [Вонсовский С.В. Магнетизм 1971 стр.167] приведены значения грам-

атомных  $\chi_A \cdot 10^{-6}$  и объемных  $\chi \cdot 10^6$  ( $\chi = \frac{M}{VH}$  - величина безразмерная) восприимчивости

диамагнитных металлов при комнатной температуре:

металл	$\chi_A \cdot 10^{-6}$	$\chi \cdot 10^6$		металл	$\chi_A \cdot 10^{-6}$	$\chi \cdot 10^6$
Медь (Cu)	-5,41	-0,76		Индий (In)	-12,6	-0,8
Серебро( Ag )	-21,5	-2,1		Талий (d-Tl)	-58,0	-3,37
Золото ( Au )	-29,59	-2,9		Олово( Sn )	-3,7	-0,184
Бериллий ( Be )	-9,02	-1,83		Свинец( Pb )	-24,86	-1,36
Цинк( Zn )	-11,40	-1,24		Мышьяк ( As )	-5,5	-0,42
Кадмий ( Cd )	-19,7	-1,52		Сурьма( Sb )	-107	-5,9
Ртуть( Hg )	-33,3	-2,25		Теллур( Te )	-40,8	-2,0
Галлий( Ag )	-21,7	-1,84		Висмут ( Bi )	-284,0	-13,0

Диамагнетизм металлов как в твердом, так и в жидким состоянии обусловлен атомными основами (ионами) и электронами проводимость (газом электронов проводимости).

Вместе с тем, и это сейчас нас интересует в большей степени, электроны проводимости обладают не только парамагнетизмом, но и диамагнетизмом. Хотя, согласно классической теории диамагнитная восприимчивость электронного газа в решетке кристалла должна быть не равна нулю.

Ландау Л.Д. (1930 г.) учитя то обстоятельство, что энергия движения электронов в поле  $\vec{H}$  квантуется, показал, что квантовый газ свободных электронов должен проявлять диамагнитные свойства. Согласно Л.Д. Ландау формула для диамагнитной восприимчивости электронного газа имеет вид:

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{ом}} = -\frac{\mu_0 4m\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

где  $\mu_B$  магнетон Бора;  $h$  - постоянная Планка;  $m$  - масса электрона;  $n$  - число электронов в единице объема.

Из этой формулы следует, что диамагнитная восприимчивость электронного газа не зависит от температуры  $T$  и напряженности магнитного поля  $H$ .

Приведенная выше формула Ландау была получена для случая газа «свободных» частиц; на самом же деле электроны проводимости испытывают действия периодического поля кристаллографической решетки (в углах которых расположены ионы). В первом приближении это можно учесть, если в (16) вместо массы электрона  $m$  подставить ее эффективную массу  $m^* \neq m$ . Таким образом, строгий отчет показывает, диамагнитная восприимчивость металлов состоит из суммы трех слагаемых: диамагнитной восприимчивости ионов  $\chi_q^{(1)}$ , восприимчивости электронов проводимости  $\chi_{\text{она}}^{(2)}$ , и наконец еще одного члена добавочного члена  $\chi_{\text{она}}^{(3)}$ , определяемого величиной взаимодействия электронов в кристаллической решетке. Из теории, в частности следует, что большой диамагнитной восприимчивостью должны обладать щелочно-земельные металлы и висмут. Величина  $\chi_{\text{она}}^{(3)}$  не имеет столь простого аналога, как первые два слагаемых, и зависит от характера и величины связи электронов в кристаллической решетке.

Вышеупомянутые теоретические расчеты выполнены в рамках приближения, поэтому являются весьма приближенными, а их численные результаты лишь качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Осцилляционный эффект (эффект де Гааза и Ван Альфена) (1931г.)

[см. теорию в кн. Кринченка 1985 г. с.38]

Еще в 1931 году де Гааз и Ван Альфен обнаружили диамагнитное изменение магнитного момента  $\vec{M}$  образца висмута ( $Bi$ ) при монотонном изменении напряженности магнитного

поля  $\vec{H}$  в области низких температур ( $T = 4.2^\circ K$  - гелиевые температуры). Паерлс (1933г.) и несколько позже Блекман (1938г.), а затем Акиезер (1939г.), Ландау (1939г.) Лифшиц И.М. и Косевич (1954,1955 г.) и другие авторы построили строгую теорию данного эффекта, обобщив теорию Ландау на случай низких температур, когда:

$$\Delta E = \mu_B H \mu_0 \approx RT$$

(Теория Ландау была разработана для случаев высоких температур, когда  $\mu_B H \mu_0 \ll RT$ ).

По сути дела решается уравнение движения свободного электрона в магнитном поле  $H$  - уравнение Шредингера на случай когда  $\mu_B H \approx RT$ .

Полученный в этих работах теоретический ход восприимчивости с полем нашел свое подтверждение в экспериментальных исследованиях Б.Г. Лазарева, Веркина и их сотрудников (1951-1957 г.г.). в частности в этих работах было показано, что эффект де Газаван Альфена, т.е. периодическая зависимость диамагнитной восприимчивости  $\chi_{dia}$  от напряжения магнитного поля при низких температурах  $\mu_B H > RT$ , наблюдается не только для висмута, но также и других нормальных металлов – цинке, олове, бериллии, индии, кадмии, галлии. Таким образом, это явление следует рассматривать не как аномальный эффект для висмута, а как универсальное свойство металлического состояния вещества (связанного с магнитной восприимчивостью электронного газа).



Примечание: [Вонсовский С.В. Магнетизм 1971, с. 179, стр. 223]

Эффект де Гааза-ван Альфена ( осцилляция магнитной восприимчивости вещества – связанные с осцилляцией той части магнитной восприимчивости, которая присуща (связана) электронному газу в кристаллах решетки металла) наблюдается не только в металлах нормальных элементов, но и в переходных металлах ( $Cr, Mo, W$ ).

**\*Методы исследования диамагнитной восприимчивости слабомагнитных веществ (диа-и парамагнетиков)**

[см. кн. Чичерникова В.И. Магнитные измерения МГУ 1963 г. глава 7 стр. 84-109].

Теория методов.

Большинство методов определения магнитной восприимчивости слабомагнитных веществ ( $x_y$  и  $x_r$ ) основано на измерении механической силы  $\vec{f}$ , которая действует на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле  $H$ . Известно, что на тело с магнитным моментом  $\vec{M}$  в неоднородном магнитном поле действует сила, составляющая  $f_x$  которой вдоль оси  $x$  равна

$$f_z = M \frac{dH}{dz} \mu_0 \quad (17)$$

где  $\frac{dH}{dz}$  - градиент поля

Учитывая, что:  $M = VI = VH$ , или

$$M = Gm = m\chi_{yo}H \quad (18)$$

где  $m$  - масса образца,  $G_m = \frac{M}{m}$  - удельная намагниченность соотношения (17) можно

переписать в виде:

$$f_z = m\chi_{yo}H \frac{dH}{dz} \mu_0 \quad (19)$$

таким образом, измерив величину силы  $f_z$  и зная  $H \frac{dH}{dz}$ , нетрудно найти значения

магнитной восприимчивости  $\chi_{yo}$  исследуемого образца ( $\frac{M^3}{Kz}$ ) на практике часто проводят, так

называемое, относительное измерение, когда не обязательно знать величину  $H \frac{dH}{dz}$ . В таких

случаях для установки используют вещество с известной магнитной восприимчивостью; тогда:

$$(f_z)_0 = m_0\chi_{yo}H \frac{dH}{dz} \mu_0 \quad (20)$$

исключив  $H \frac{dH}{dz}$  из уравнений (19) и (20) и приравняв их, получим:

$$x_{y\partial} = \frac{m_0}{m} \chi_0 \frac{f_z}{(f_z)_0} \quad (21)$$

Конкретно применяют несколько различных методов:

3. Например – Метод прецезионных весов (измеряют силу) Фарадея-Сексмита для малых образцов .
4. Метод Гуи (для длинного цилиндрического образца).

В методе Гуи, данный цилиндрический образец используемого материала подвешивается между полюсами электромагнита таким образом, чтобы один его конец находился вне электромагнита, где напряженность поля  $H \approx 0$ , а другой конец образца располагался в области центра, с максимальной напряженностью магнитного поля  $H = H_{\max}$ .

В таком случае для образца будет действовать сила, направленная вдоль длины его в сторону увеличения магнитного поля (для парамагнетиков). Эта сила, как следует из формулы (19), равна

$$f = \frac{1}{2} \chi_{y\partial} H^2 S \rho \mu_0$$

где  $\chi$  - объемная восприимчивость вещества (безразмерной величины) если, при использовании метода Гуи, необходимо измерить  $\chi$  порошкового материала, то применяют сложные (кварцевые) ампулы заполненные исследуемым веществом. Для использования восприимчивости жидкостей, например, используют стандартные стеклянные ампулы длиной порядка 150 мм и диаметром 20-30мм. Для определения силы  $f$  действующее на вещество при этом используют обычные аналитические микровесы. Сила  $f$  в методе Гуи достигает величины  $f \approx 0.1$ .