

симметричной электронной оболочки ср. значение $\sin^2\theta_i = 2/3$. Отсюда диамагн. момент атома

$$\bar{M}_{z, \text{ а}} = -\frac{\partial \Delta \mathcal{E}}{\partial H} = -\frac{e^2 H}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2, \quad (4)$$

а молярная диамагн. восприимчивость

$$\chi_{\text{д}} = -\frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2 = -\frac{N_A Z e^2}{6mc^2} \bar{\rho}^2, \quad (5)$$

где N_A — число Авогадро, Z — атомный номер, $\bar{\rho}^2$ — ср. значение квадрата эффективного радиуса электронной оболочки атома. Из ф-лы (5) видно, что $\chi_{\text{д}}$ не зависит от темп-ры T (пока kT мало по сравнению с расстоянием между осн. и возбуждёнными уровнями) и увеличивается с атомным номером.

Т а б л. 1.

Вещество (элемент)	Атомный номер	$\chi_{\text{д}} \cdot 10^6$	
		эксперимент	теория
He	2	-2,0	-1,9
Ne	10	-7,0	-(5÷11)
Ar	18	-19,4	-(19÷25)
Kr	36	-28	-(32÷33)
Xe	54	-43	-(43÷48)

сравниваются с теоретич. значениями $\chi_{\text{д}}$, точность к-рых невелика и сильно падает с ростом атомного номера, т. к. задача о распределении электронной плотности в многоэлектронном атоме не решена. С этими трудностями связан разброс теоретич. значений $\chi_{\text{д}}$, полученных разл. авторами, использовавшими разные приближения при решении задачи. В целом ф-ла (5) (получающаяся, кстати, одинаковой и в квантовомеханич. расчёте, и в квазиклассич. теории Ланжевена) даёт удовлетворительную оценку величины $\chi_{\text{д}}$ элементов и её изменения с ростом числа электронов в атоме.

Ф-лу (5) применяют также при определении $\chi_{\text{д}}$ ионных соединений. Расчёты $\chi_{\text{д}}$ ионов и сопоставление их с эксперим. значениями $\chi_{\text{д}}$ ионных соединений лежат в основе исследований хим. связей, степени деформации электронных оболочек ионов и доли ковалентных связей в разл. соединениях.

Полное теоретич. описание $\chi_{\text{д}}$ нецентрально-симметричных систем требует учёта *ванфлековской парамагнетизма*. $\chi_{\text{д}}$ является поляризационным магнетизмом, и соответственно энергия $\chi_{\text{д}}$ (3) имеет квадратичную зависимость от магн. поля. Однако существует также поляризационный ванфлековский парамагнетизм, к-рому в гамильтониане (1) соответствует член

$$\mathcal{H}_{\text{пм}} = \hat{M}_z H = \frac{e}{2mc} \left(\sum_i [r_i \hat{p}_i] \right) H \quad (6)$$

и сдвиг уровня энергии (во втором порядке теории возмущений) на величину

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{пм}} = -H^2 \sum_{k=1}^n \frac{|\langle k | \hat{M}_z | 0 \rangle|^2}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_0} \quad (7)$$

(k — номер уровня мультиплета). Соответственно ванфлековская парамагнитная восприимчивость 1 моля вещества

$$\chi_{\text{пм}} = 2N_A \sum_{k=1}^n \frac{|\langle k | \hat{M}_z | 0 \rangle|^2}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_0}. \quad (8)$$

Для ионов (атомов, молекул), у к-рых электронная оболочка не обладает сферич. симметрией или осевой симметрией относительно направления H , возможны как диа-, так и парамагнетизм. Напр., расчётные значения

диамагн. и парамагн. составляющих χ 1 моля водорода (H_2) равны:

$$\chi_{H_2} = (-4,7 + 0,5) \cdot 10^{-6} = -4,2 \cdot 10^{-6}.$$

Эксперим. значения χ для H_2 лежат в пределах от $-3,9 \cdot 10^{-6}$ до $-4,0 \cdot 10^{-6}$.

Эмпирич. правило расчёта $\chi_{\text{д}}$ органич. соединений в виде

$$\chi_{\text{д}} = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_i \lambda_i \quad (9)$$

впервые было предложено П. Паскалем (P. Pascal, 1910). Здесь χ_{A_i} — постоянные диамагн. вклады атомов, входящих в состав молекулы, λ_i — поправочные члены, зависящие от структурных особенностей молекул. Физ. смысл члена $\sum_i \lambda_i$ Паскаль не раскрыл, он рассмат-

ривал его как эмпирич. характеристику хим. связей. Я. Г. Дорфман (1961) провёл глубокий анализ влияния всех видов хим. связей на $\chi_{\text{д}}$ соединений. В ароматич. соединениях часть электронов совершает движение по всему ароматич. кольцу. Соответственно они имеют орбиты очень большого радиуса, что приводит к сильному росту $\chi_{\text{д}}$ у этих соединений; $\chi_{\text{д}}$ оказывается сильно анизотропным — магн. восприимчивость в направлении, перпендикулярном ароматич. кольцам (χ_{\perp}), в неск. раз больше восприимчивостей ($\chi_{\parallel}^{(1)}$ и $\chi_{\parallel}^{(2)}$), измеренных в плоскости, параллельной кольцам. Эксперим. значения диамагн. восприимчивостей ряда кристаллов ароматич. соединений приведены в табл. 2.

Т а б л. 2.

Кристаллы	$-\chi_{\perp} \cdot 10^6$	$-\chi_{\parallel}^{(1)} \cdot 10^6$	$-\chi_{\parallel}^{(2)} \cdot 10^6$
Бензол C_6H_6	95	35	35
Нафталин $C_{10}H_8$	177	53	51
Антрацен $C_{14}H_{10}$	254	76	72
Фенантрэн $C_{14}H_{10}$	240	74	74
Терфенил $C_{18}H_{14}$	271	97	88

В металлах и полупроводниках кроме $\chi_{\text{д}}$ атомных электронов имеет место также $\chi_{\text{д}}$ (и парамагнетизм) «свободных» электронов и дырок. Классич. газ свободных носителей заряда, согласно теореме ван Лёвена, не должен обладать $\chi_{\text{д}}$. Однако Л. Д. Ландау (1930) показал, что квантование орбит носителей заряда в плоскости, перпендикулярной H , приводит к возникновению диамагн. момента (см. *Ландау диамагнетизм*). Соответствующая диамагн. восприимчивость единицы объёма

$$\chi_{\text{д}} = -\frac{e^2}{12\pi m^* c^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} N^{1/3}, \quad (10)$$

где N — число электронов (или дырок) в единице объёма, m^* — их эфф. масса. В металлах и полупроводниках существует спиновый парамагнетизм электронов проводимости (*Паули парамагнетизм*). В тех металлах, в к-рых эфф. масса равна массе свободного электрона, диамагнетизм Ландау составляет только $1/3$ от парамагнетизма Паули. К таким парамагн. металлам прежде всего относятся щелочные металлы. Однако в металлах со сложной *ферми-поверхностью* (Bi, Cu, Ag, Au, Be, Zn, Cd, Mg, Ga, In, Te) эфф. масса m^* может сильно отличаться от m . Аномально малыми значениями m^* обладает Bi и Sb. Соответственно диамагнетизм Ландау в них аномально велик (и анизотропен). Магн. восприимчивость этих металлов, измеренная при комнатной темп-ре вдоль оси симметрии высокого порядка (χ_{\parallel}) и перпендикулярно ей (χ_{\perp}), приведена в табл. 3.

Т а б л. 3.

Кристаллы	$-\chi_{\parallel} \cdot 10^6$	$-\chi_{\perp} \cdot 10^6$
Висмут Bi	222	309
Сурьма Sb	173	61