

Fe, Pd и Pt, лантаниды и актиниды. Действующее на них электрич. внутрикристаллическое поле частично или полностью снимает вырождение осн. энергетич. уровня магн. иона (см. *Штарка эффект*), что делает простые ф-лы (1) — (4) недостаточными. При этом, согласно *Крамерса теореме*, для атомов (ионов) с полужелтым спином (нечётным числом электронов) всегда остаётся по крайней мере двукратное вырождение, снимаемое только в магн. поле.

У ионов лантанидов и актинидов недостроенные 4f- и 5f-оболочки в значит. мере экранированы внеш. электронами, влияние на них внутрикристаллич. поля минимально,  $J$  остаётся хорошим квантовым числом, а расщепление уровней  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ . При высоких темп-рах ( $kT \gg \Delta\mathcal{E}$ ) это расщепление не оказывает существенного влияния на  $\Pi$ , и ф-лы (1) — (4) хорошо согласуются с опытом. Это видно из табл. 1, где приведены теоретически рассчитанные и определённые экспериментально (из закона Кюри) значения  $\mu_3$  для ряда редкоземельных ионов в жидких растворах парамагн. солей.

При более низких темп-рах происходит перераспределение заселённости штарковских уровней, приводящее к нарушению закона Кюри.

Табл. 1. — Множители Ланде и эффективные магнитные моменты ионов лантанидов

Ион	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
$J$	5/2	4	9/2	5/2	0	7/2
$g_J$	6/7	4/5	8/11	2/7	0	2
$g_J \sqrt{J(J+1)}$	2,54	3,58	3,62	0,85	0	7,94
$\mu_3/\mu_B$ (эксперим.)	2,39	3,6	3,62	1,54	3,6	7,9

  

Ион	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
$J$	6	15/2	8	15/2	6	7/2
$g_J$	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7
$g_J \sqrt{J(J+1)}$	9,72	10,6	10,6	9,58	7,56	4,54
$\mu_3/\mu_B$ (эксперим.)	9,6	10,5	10,5	9,5	7,2	4,4

Для ионов группы Fe, магн. свойства к-рых связаны с недостроенной 3d-оболочкой, влияние внутрикристаллич. поля более существенно: оно разрывает спин-орбитальную связь, и магн. ион характеризуется орбитальным ( $L$ ) и спиновым ( $S$ ) квантовыми числами. Расщепление орбитального мультиплета внутрикристаллич. полем достигает обычно  $10^4 \text{ см}^{-1}$ , причём ср. значение проекции орбитального момента в осн. состоянии часто равно нулю — происходит «замораживание» орбитального момента внутрикристаллич. полем. В последнем случае в ф-лах (1) — (4) достаточно заменить  $J$  на  $S$ , а  $g_J$  на  $g_S = 2$ . Сравнение вычисленных таким образом значений с экспериментом дано в табл. 2.

Табл. 2. — Спины и эффективные магнитные моменты ионов группы железа

Ион	Ti <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> / Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
$S$	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
$2\sqrt{S(S+1)}$	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	4,90	3,87	2,83	1,73
$\mu_3/\mu_B$ (эксперим.)	1,8	2,8	3,8	4,9	5,9	5,4	4,8	3,2	1,9

Наблюдаемые для нек-рых ионов расхождения относятся к более сложному случаю, когда осн. состояние вырождено и вкладом орбитального магнетизма пренебречь нельзя. Ещё сильнее влияние поля лигандов (см. *Внутрикристаллическое поле*) в веществах, содержащих ионы групп Pd и Pt, а также в парамагн.

комплексах, где  $\Pi$  определяется заполнением молекулярных орбит.

При низких темп-рах, когда заселён только ниж. орбитальный (штарковский) уровень, магн. свойства ионов переходных элементов в парамагнетиках описывают спиновым гамилтонианом — эфф. оператором энергии, содержащим явно лишь спиновые переменные. Влияние частично «замороженного» орбитального момента учитывается набором параметров. Оно проявляется в небольшом ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) расщеплении спинового мультиплета, ведущем к отклонению от закона Кюри, и в анизотропии  $g$ -тензора, заменяющего множитель Ланде. Наиб. анизотропия наблюдается для нек-рых лантанидов: так, гл. значения  $g$ -тензора для иона Tb<sup>3+</sup> могут составлять  $g_{||} = 18$ ,  $g_{\perp} < 0,01$ . В таких случаях вектор намагниченности парамагнетика может значительно отклониться от направления  $H$ .

**II. металлов и полупроводников.** Дополнит. вклад в  $\Pi$  металлов обусловлен электронами проводимости, обладающие спином  $s = 1/2$  и магн. моментом  $\mu_B$ . Квантование проекции  $\mu_H$  приводит, с учётом Ферми — Дирака распределения  $f(\mathcal{E})$ , к появлению намагниченности

$$M = \frac{1}{2} \mu_B \int_{\mathcal{E}_F - \mu_B H}^{\mathcal{E}_F + \mu_B H} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \approx \mu_B^2 H f(\mathcal{E}_F),$$

где  $\mathcal{E}_F$  — ферми-уровень. Соответствующая восприимчивость  $\chi_{\Pi} = \mu_B^2 f(\mathcal{E}_F)$  практически не зависит от темп-ры (см. *Паули парамагнетизм*). Для свободного электронного газа  $f(\mathcal{E}_F) = 12m\hbar^{-2}(\pi/3)^{2/3}N^{1/3} = 3N/2\mathcal{E}_F$ , где  $m$  — масса электрона и  $N$  — концентрация свободных электронов. В реальных металлах из-за взаимодействия электронов проводимости с решёткой и между собой ф-лы усложняются. В частности, вместо  $m$  вводится эфф. масса  $m^*$ , а  $\mu_B$  заменяется на эффективный магн. момент. Экспериментальные значения  $\chi_{\Pi}$  для щелочных металлов, не содержащих ионов с недостроенными оболочками, сопоставлены с теорией в табл. 3.

На практике парамагнетизм Паули проявляется на фоне *Ландау диамагнетизма*, также обусловленного электронами проводимости. В сильных магн. полях и при низких темп-рах эти два эффекта нельзя рассматривать независимо, и квантование в магн. поле ведёт к характерной осциллирующей зависимости  $M$  от  $H$  (см. *Де Хааза — ван Альфена эффект*).

II. электронов проводимости и дырок в полупроводниках определяется их концентрацией и эфф. магн. моментом, зависящим от зонной структуры полупроводника. В простейшем случае  $\chi = AT^{1/2} \exp(-\Delta\mathcal{E}/2kT)$ , где  $\Delta\mathcal{E}$  — ширина запрещённой зоны и  $A$  — параметр вещества. Обычно эта зависимость усложняется за счёт влияния примесей и пр.

**Ядерный II.** Магнитные моменты атомных ядер  $\mu_N$  в  $10^3$ — $10^4$  раз меньше  $\mu_B$ , поэтому ядерная парамагнитная восприимчивость  $\chi_{\Pi} = N\mu_N^2/3kT$  составляет всего  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  электронной. Наблюдать ядерный II. в чистом виде удаётся лишь при очень низких температурах в веществах, где нет неспаренных электронов и величина  $\mu_N$  максимальна (например, в твёрдом водороде и жидком <sup>3</sup>He). В последнем случае квантовые свойства ферми-жидкости обуславливают независимость  $\chi_{\Pi}$  от температуры (ядерный аналог парамагнетизма Паули).

В парамагнетиках Ван Флека (LiTmF<sub>4</sub>, PrCu<sub>2</sub> и др.) ядерный II. усиливается в  $10^2$ — $10^3$  раз за счёт *сверхтонкого взаимодействия* ядра парамагн. иона с его

Табл. 3. — Парамагнитная восприимчивость Паули для щелочных металлов

Металлы	Li	Na
теория	24,4	20,0
$\chi_{\Pi} \cdot 10^6$		
эксперимент	27,2	22,7