

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ и Т. И. КАКУШАДЗЕ

ОБ АТОМНЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТАХ Fe, Co, Ni

Как известно, магнитный момент ионов Fe, Co, Ni в парамагнитных химических соединениях может быть определен по формуле

$$\mu_p = \mu_B \sqrt{s(s+2)}, \quad (1)$$

где s — число непарных электронов в $3d$ -полосе, а μ_B — магнетон Бора. Из (1) следует, что магнитный момент иона двухвалентного железа должен быть равен 4,90, а иона трехвалентного железа, имеющего одним непарным электроном больше, — 5,92. Экспериментальные данные, полученные на «магнитно-разбавленных» соединениях, достаточно близки к этим теоретическим значениям.

Примерно такими же атомными магнитными моментами характеризуются ионы железа и в комплексных соединениях.

Совершенно аналогично железу ведут себя кобальт и никель. Так например, ион двухвалентного кобальта имеет момент, соответствующий трем непарным электронам. Исследования показывают, что вместе с тем во многих случаях проявляется необычно большая орбитальная составляющая.

Двухвалентный ион никеля имеет два непарных $3d$ -электрона, и момент его приблизительно равняется трем магнетонам Бора. Для ряда соединений никеля Розенбом⁽¹⁾ получает значения μ , равные от 2,6 до 3,2 на двухвалентный ион.

Вышеприведенный материал* указывает на то, что магнитные моменты ионов Fe, Co, Ni соответствуют целым числам непарных $3d$ -электронов.

Заметим также, что ионные магнитные моменты Fe, Co, Ni, как правило, заметно не изменяются с изменением температуры. Только в сравнительно редких случаях наблюдается заметное изменение магнитных моментов с температурой. Так например, фторид кобальта меняет свой момент от 1,60 при 90° К до 2,46 при 293° К.

Рассмотрим теперь ионы Fe, Co, Ni, находящиеся в металлической решетке. Если считать, что ферромагнитное насыщение при абсолютном нуле обусловлено непарными электронами $3d$ -полосы, то число магнетонов μ_p , приходящихся на один атом, будет равняться числу непарных $3d$ -электронов. Однако, если определить магнитный момент из насыщения при абсолютном нуле по формуле $\mu = I_0 / N$, то получаются отличные от ожидаемых и притом дробные значения.

Объяснение дробности магнитных моментов при абсолютном нуле было дано в теории Мотта и Слейтера**.

* См. также (2,3).

** См. также (4,5).

Действительно, переходные элементы характеризуются, как известно, двумя (*s*- и *d*-) незаполненными полосами. Для свободных атомов эти полосы расположены отдельно и имеют сравнительно малую ширину. Для атомов, находящихся в кристаллической решетке, под влиянием полей решетки полосы сильно расширяются, вследствие чего перекрывают друг друга.

Подобно энергетическому спектру полосы проводимости строится энергетический спектр ансамбля $3d$ -электронов*, причем для атома металла энергетический спектр будет содержать $nN/2$ энергетических состояний, где n — число электронов на атом в *d*-полосе, а N — число Авогадро. Согласно теории, развитой Слейтером и Моттом, при абсолютном нуле верхние уровни заполненных частей *s*- и *d*-полос совпадают, т. е. *s*- и *d*-полосы заполнены электронами до

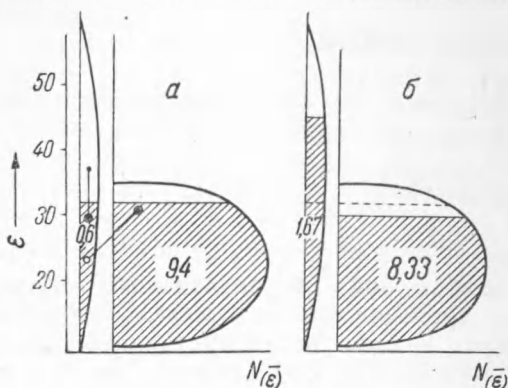


Рис. 1. *а*—Ni при $T = 0^\circ \text{K}$, *б*—Ni при $T \rightarrow \infty$

одного и того же энергетического уровня. При этом в $4s$ -полосе Fe, Co, Ni устанавливается около 0,6 электронов на атом (рис. 1*а*). Таким образом, дробность атомных моментов при 0°K непосредственно вытекает из модели электронной $3d$ -полосы, предложенной Моттом.

Однако эта теория не объясняет изменения магнитного момента с температурой.

Цель настоящего сообщения дать объяснение этого весьма важного явления, которое до сих пор остается необъясненным. С этой целью рассмотрим возможные взаимные переходы электронов в двух перекрывающихся полосах.

В случае термодинамического равновесия имеем для вероятностей взаимных переходов из первой полосы во вторую

$$W_{12} = W_{21}. \quad (2)$$

Расчет W_{ij} , вообще говоря, является сложной проблемой. Однако для случая, когда можно пренебречь самопроизвольными переходами, обусловленными энергетической разностью между верхними уровнями заполненных частей *s*- и *d*-полос, влияние температуры может быть учтено с помощью достаточно простого соотношения.

Пусть средняя вероятность перехода электрона в единицу времени из одной полосы в другую полосу есть α_{12} , а средняя вероятность обратного перехода есть α_{21} . Тогда для ежесекундного числа переходов из *i*-й полосы в *j*-ю будем иметь

$$W_{ij} = \alpha_{ij}n_i (n_{0j} - n_j), \quad (3)$$

где n_i — число электронов в *i*-й полосе, а n_{0j} — максимальное число электронов в *j*-й полосе, т. е. $n_{0j} - n_j$ есть число свободных уровней в *j*-й полосе.

Для достаточно высоких температур

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}. \quad (4)$$

* Модель электронной $3d$ -полосы впервые была предложена Моттом.

Таким образом, из (2), (3) и (4) имеем:

$$n_i(n_{0j} - n_j) = n_j(n_{0i} - n_i). \quad (5)$$

Для случая только двух перекрывающихся полос к этому условию (5) необходимо добавить еще условие постоянства числа электронов в рассматриваемых перекрывающихся полосах, т. е.

$$n_1 + n_2 = n. \quad (6)$$

Из (5) и (6) имеем

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{n_{01}}{n_{01} + n_{02}} n, \\ n_2 &= \frac{n_{02}}{n_{01} + n_{02}} n. \end{aligned} \quad (7)$$

Эти общие соотношения (7) и (6) могут быть, в частности, применены к *s*- и *d*-полосам.

В этом случае

$$n_{01} = 2, \quad n_{02} = 10. \quad (8)$$

Тогда соотношения (7) и (8) дают возможность определить числа n_d и n_s при достаточно высоких температурах.

Действительно, из уравнений (7) и (8), в частности, для числа электронов в *s*- и *d*-полосах Fe получаются значения

$$n_s = 1,33, \quad n_d = 6,67,$$

так как железо в *3d*- и *4s*-полосах содержат 8 электронов.

Аналогичным образом получаем: для Co (при $n = 9$)

$$n_s = 1,5, \quad n_d = 7,5;$$

для Ni (при $n = 10$)

$$n_s = 1,67, \quad n_d = 8,33.$$

Тогда числа непарных *3d*-электронов ($10 - n_d$) для Fe, Co, Ni будут равны 3,33; 2,5 и 1,67, соответственно.

В табл. 1 сравниваются числа непарных *3d*-электронов Fe, Co, Ni: 1) при абсолютном нуле, из насыщения; 2) теоретические значения при достаточно высоких температурах и 3) вычисленные из экспериментальных значений парамагнитных восприимчивостей при указанных в последней графе температурах.

Таблица 1

Число непарных *3d*-электронов ($10 - n_d$)

Элементы	Эксперимент. данные из насыщения	Эксперимент. значения при достаточно высокой температуре *	Теорет. (предельные) значения при достаточно высокой температуре	Т-ра наблюдения в °К
Fe	2,23	3,31	3,33	Выше точки Кюри 1450 1173
Co	1,7	2,36	2,50	
Ni	0,6	1,16	1,67	

* Данные взяты из (5).

Таким образом, дробности атомных магнитных моментов и неравенства их выше и ниже точки Кюри являются совершенно естественным и необходимым следствием теории взаимодействия электронов в *s*- и *d*-полосах. Кроме того, теория взаимодействия позволяет количественно определить атомные магнитные моменты Fe и Co при достаточно высоких температурах (см. рис. 1 и табл. 1). При этом для Ni получается лишь качественное согласие с опытом.

Поступило
8 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Rosenbohm, Zs. f. phys. Chem., 93, 693 (1919). ² В. Клемм, Магнетохимия, 1939. ³ П. Сельвуд, Магнетохимия, 1949. ⁴ A. Wolf, Zs. f. Phys., 70, 519 (1931). ⁵ С. В. Вонсовский, и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, 1948, стр. 138. ⁶ N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.