

Ю.Г. ПЕЙСАХОВИЧ, Н.И. ФИЛИМОНОВА

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МАГНЕТИКИ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2018

УДК 538.9(075.8)
П 244

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, профессор каф. ОФ *В.Я. Костюченко*,
д-р техн. наук, профессор каф. ППиМЭ *А.А. Величко*

Работа подготовлена на кафедре полупроводниковых приборов
и микроэлектроники и кафедре общей физики для студентов III курса
РЭФ направлений 11.03.04 и 28.03.01 дневной формы обучения.

Пейсахович Ю.Г.

П 244 Физика конденсированного состояния. Фазовые переходы.
Магнетики. Свойства диэлектриков: учебное пособие / Ю.Г. Пей-
сахович, Н.И. Филимонова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. –
163 с.

ISBN 978-5-7782-3612-7

Настоящее учебное пособие является продолжением учебного по-
собия «Физика конденсированного состояния». Н.И. Филимонова,
Р.П. Дикарева. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016 и содержит описа-
ние основных представлений теории фазовых переходов, магнитных и
диэлектрических свойств вещества. Каждая глава сопровождается при-
мерами в виде задач с подробными решениями. Пособие предназначено
для студентов РЭФ, обучающихся по направлению 11.03.04 «Электро-
ника и наноэлектроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистем-
ная техника» дневной формы обучения.

УДК 538.9(075.8)

ISBN 978-5-7782-3612-7

© Пейсахович Ю.Г., Филимонова Н.И., 2018
© Новосибирский государственный
технический университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Г Л А В А 1. Фазы и фазовые переходы. Классификация фазовых переходов. Теория фазовых переходов Ландау.....	5
Фазовые переходы первого рода	8
Фазовый переход жидкость–газ Ван-дер-Ваальса	12
Фазовые переходы второго рода.....	16
Теория Ландау фазовых переходов второго рода	17
Флуктуационная теория фазовых переходов.....	30
Задачи	34
Г Л А В А 2. Магнетики. Магнитный момент и намагниченность	39
Классификация магнетиков.....	47
Диамagnetизм	53
Обменное взаимодействие	63
Обменный гамильтониан и обменная энергия	67
Магнитодипольное и спин-орбитальное взаимодействия	70
Векторная модель электронной оболочки атома и правила векторной связи (сложения) орбитальных и спиновых моментов. Парамагнитные атомы	73
Эффект «замораживания» орбитальных моментов в кристаллах.....	77
Парамагнетизм	77
Теория молекулярного поля Вейса для ферромагнетика	86
Магнитная восприимчивость антиферромагнетиков и ферримагнетиков	94
Домены. Кривая намагничивания ферромагнетиков. Магнитный гистерезис	95
Спиновые волны. Магноны	100
Задачи	108

Г Л А В А 3. Свойства диэлектриков	111
Поляризация.	112
Локальное поле и поле Лоренца.	115
Коэффициент поляризуемости молекул и уравнение Клаузиуса– Моссотти.	117
Основные виды поляризуемости	118
Ориентационная поляризуемость	119
Классическая лоренцевская теория дисперсии поляризуемости	123
Электронная поляризуемость.....	126
Ионная поляризуемость.....	126
Комплексная диэлектрическая проницаемость и дисперсия диэлек- трической проницаемости. Показатели преломления и затухания электромагнитных волн.....	127
Микроскопические модельные оценки поляризации, диэлектриче- ской проницаемости и показателя преломления	132
Оптические свойства ионных кристаллов в инфракрасной области	138
Пьезоэлектрики, пироэлектрики и сегнетоэлектрики.....	144
Задачи	159
Библиографический список	162

ГЛАВА 1

ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ЛАНДАУ

Термодинамической фазой вещества называют пространственно однородную часть термодинамически равновесной макроскопической системы, отличающуюся от других ее частей (фаз) своими физическими или химическими свойствами. Если фаза существует одновременно с другими фазами и находится с ними в термодинамическом равновесии, то она отделена от них четкой границей. Термодинамическими фазами могут быть разные агрегатные состояния одного и того же вещества: кристаллическое, жидкое, газообразное состояния, плазма, конденсат Бозе–Эйнштейна. Однако в отличие от фазы понятие агрегатного состояния в термодинамике не является строго определенным. Различные сосуществующие не смешивающиеся между собой фазы часто находятся в одинаковых агрегатных состояниях, например, разные кристаллические модификации определенного вещества, жидкие и твердые растворы и смеси, упорядоченные и неупорядоченные сплавы, мезофазы жидких кристаллов и т. д. Термодинамическими фазами могут быть парамагнитное, ферромагнитное, антиферромагнитное и другие состояния магнетиков; параэлектрическое и сегнетоэлектрическое состояния диэлектриков, нормальное и сверхпроводящее состояния металлов, нормальное и сверхтекучее состояния квантовых жидкостей, а также другие более экзотические состояния многочастичных систем.

Разные фазы находятся в равновесии друг с другом только при определенных термодинамических условиях. В такой равновесной

системе даже очень малое изменение внешних условий (температуры, давления, электрического, магнитного поля, подвод или отвод тепла и т. п.) вызывает переход некоторого количества вещества из одной фазы в другую. Этот переход вещества между различными фазами называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*. Фазовые переходы происходят при тех сочетаниях внешних термодинамических параметров, которые обеспечивают условия равновесия между фазами, поэтому, изучая условия равновесия фаз, мы одновременно изучаем протекание фазовых переходов.

Второй закон термодинамики утверждает, что в состоянии термодинамического равновесия замкнутой системы, образованной двумя фазами, энтропия системы максимальна, т. е. равны нулю производные энтропии по параметрам, которые могли бы характеризовать отклонение от равновесия. Отсюда можно вывести [1] основные условия равновесия двух фаз в отсутствие внешних полей:

1) равенство температур T_1 и T_2 обеих фаз (между ними нет потока энергии):

$$T_1 = T_2, \quad (1.1)$$

2) равенство давлений p_1 и p_2 в обеих фазах (поверхность раздела фаз неподвижна):

$$p_1 = p_2, \quad (1.2)$$

3) равенство химических потенциалов μ_1 и μ_2 обеих фаз (между ними нет потока частиц):

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (1.3)$$

Следовательно, анализировать фазовые равновесия и фазовые переходы целесообразно, используя *свободную энергию Гиббса (термодинамический потенциал Гиббса)*

$$G = G(T, p) = U - TS + pV, \quad (1.4)$$

где U – внутренняя энергия; S – энтропия; V – объем системы – аддитивные термодинамические параметры. Условия (1.1)–(1.3) максимальной энтропии эквивалентны условиям минимальности потенциала Гиббса в термодинамическом равновесии.

В однофазной системе из N одинаковых частиц химический потенциал равен удельному потенциалу Гиббса $\mu = G/N$, а в отсутствие внешних полей G зависит от интенсивных (неаддитивных) параметров T и p , так что $dG = -SdT + Vdp$. В многофазной системе

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.5)$$

а $G = \sum_i \mu_i N_i$, где $\mu_i = \mu_i(T, p)$ – химический потенциал i -й фазы, содержащей N_i частиц, который, как и G , зависит от T и p .

Соотношение (1.3) дает нам уравнение

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (1.6)$$

позволяющее выразить друг через друга давление и температуру, при которых имеет место равновесие фаз (и может происходить равновесный фазовый переход). На диаграмме p, T уравнение (1.6) определяет *линию равновесия фаз (кривую фазовых переходов)* (рис. 1.1).

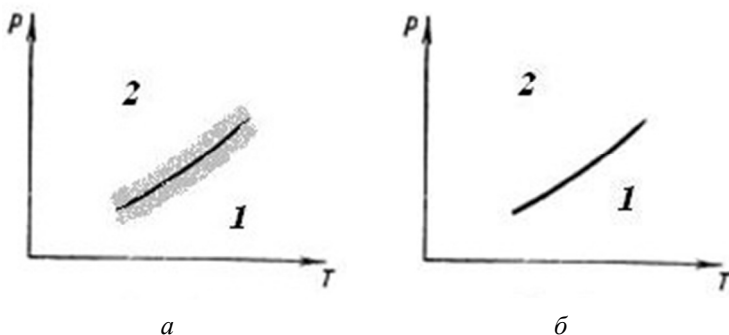


Рис. 1.1. Линия равновесия двух фаз 1 и 2 на p, T -диаграмме:

a – для фазовых переходов первого рода (серой полосой показана область возможного существования метастабильных состояний); $б$ – для фазовых переходов второго рода

Точки вне кривой изображают однородные состояния системы, при пересечении кривой происходит расслоение системы на фазы. В многофазной системе для каждой пары фаз возникают линии фазового

равновесия, которые могут взаимно пересекаться. Если система состоит из разных веществ с числом независимых компонент n (концентрации которых независимы) и при этом расслоена на r фаз (каждая фаза, в принципе, может содержать все компоненты), то для каждой компоненты можно составить систему уравнений фазовых равновесий (1.6), которая допускает решение, только если $r \leq n + 2$. Это неравенство выражает *правило фаз Гиббса*: в системе, состоящей из n независимых компонент, в равновесии одновременно могут находиться не более чем $n + 2$ фазы. В частности, в однокомпонентной системе $n = 1$ в равновесии может быть не более трех фаз (такие состояния изображаются *тройными точками* на диаграмме p, T).

В более сложных термодинамических системах, например во внешних силовых полях, к термодинамическому потенциалу (1.4) и к его дифференциалу (1.5) добавляют слагаемые, учитывающие соответствующий энергетический вклад, позволяющие описывать специфику системы и происходящие в ней фазовые переходы. В частности, в магнетиках к (1.5) добавляют слагаемые типа $-V \mathbf{M} d\mathbf{H}$, где $\mathbf{M}$ – вектор намагниченности среды, $\mathbf{H}$ – напряженность внешнего магнитного поля; в диэлектриках – слагаемые типа $-V \mathbf{P} d\mathbf{E}$, где $\mathbf{P}$ – вектор поляризации среды, $\mathbf{E}$ – напряженность внешнего электрического поля и т. п. При этом к условиям (1.1)–(1.3) добавляют и условия термодинамического равновесия по дополнительным термодинамическим параметрам, например электромагнитные граничные условия на поверхностях раздела фаз.

Основы классификации фазовых переходов были заложены в 1933 году П. Эренфестом, который выделил фазовые переходы первого и второго рода, связав номер рода перехода с номером порядка самой низкой производной термодинамического потенциала Гиббса по соответствующему термодинамическому параметру, испытывающей разрыв при фазовом переходе.

Фазовые переходы первого рода

Фазовыми переходами первого рода называются фазовые переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением аддитивных термодинамических параметров, которые равны *первым производным от потенциала Гиббса* по интенсивным термодинамическим пара-

метрам. Такими величинами являются энтропия $S = -(\partial G / \partial T)_p$, объем $V = (\partial G / \partial p)_T$, намагниченность $\mathbf{M} = -V^{-1}(\partial G / \partial \mathbf{H})_{p,T}$, поляризация $\mathbf{P} = -V^{-1}(\partial G / \partial \mathbf{E})_{p,T}$ и т. п. Таким образом, при переходе через линию фазового перехода первого рода происходит скачок удельной энтропии $s = S/N = -(\partial \mu / \partial T)_p$ и удельного объема $v = V/N = (\partial \mu / \partial p)_T$, в упорядочивающихся магнетиках – скачок намагниченности, в упорядочивающихся диэлектриках – скачок поляризации и т. д. Скачок энтропии означает, что фазовый переход первого рода между фазами 1 и 2 сопровождается поглощением или выделением теплоты Q , равной

$Q = \int_1^2 T dS = T(S_2 - S_1)$, как для равновесного процесса при постоянной температуре. Существование ненулевой (удельной, скрытой) теплоты перехода

$$q = Q/N = T(s_2 - s_1) \quad (1.7)$$

является общим признаком любого фазового перехода первого рода.

Дифференциальное уравнение кривой фазового перехода первого рода на p, T -диаграмме получим, если продифференцируем уравнение (1.6) по температуре T , считая, что давление на кривой равновесия есть определенная функция температуры $p = p(T)$:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \frac{dp}{dT} \quad (1.8)$$

и так как $s_{1,2} = -(\partial \mu_{1,2} / \partial T)_p$, $v_{1,2} = (\partial \mu_{1,2} / \partial p)_T$, отсюда имеем уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (1.9)$$

Фазовыми переходами первого рода являются переходы между твердым, жидким и газообразным агрегатными состояниями вещества, переходы между некоторыми модификациями твердых или жидких кристаллов и сегнетоэлектрических веществ, распад и упорядочение твердых растворов, распад жидких растворов, любые фазовые переходы во внешнем поле.

Характерная черта фазовых переходов первого рода – это возможность существования *метастабильных состояний* в некоторой окрестности по обе стороны от линии фазового равновесия и связанных с ними *гистерезисных явлений* при обращении переходов, т.е. при пересечениях линии фазового равновесия в противоположных направлениях. В состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал всей системы имеет минимум как функция интенсивных термодинамических параметров. Однако кроме самого глубокого главного минимума эта функция может иметь локальные минимумы, в которых численные значения термодинамического потенциала превышают его значение в главном минимуме, соответствующем полному термодинамическому равновесию. Таким локальным минимумам потенциала соответствуют *метастабильные состояния* термодинамической системы.

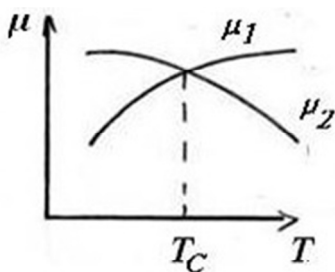


Рис. 1.2. Температурная зависимость химического потенциала двух фаз при $p = \text{const}$

При достаточной глубине локального минимума потенциала система может находиться в метастабильном состоянии достаточно долго, но с течением времени она релаксирует к равновесному (стабильному) состоянию. При фазовых переходах первого рода сказанное обычно интерпретируют так, что химические потенциалы фаз (рассматриваемые как ветви многозначной функции – удельного термодинамического потенциала) продолжают в области равновесной стабильности друг друга (рис. 1.2), на линии пересечения потенциалов $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ обе фазы могут сосуществовать сколь угодно долго (имеет место фазовое расслоение), вне ее устойчива фаза с меньшим значением потенциала и метастабильна фаза с большим значением потенциала. Метастабильные состояния могут существовать только в области термодинамических параметров вблизи фазового перехода (в некоторой полосе вокруг кривой фазового перехода), в которой выполняются условия устойчивости термодинамического равновесия типа $(\partial p / \partial V)_T < 0$, $C_p > C_V > 0$.

Если, изменяя термодинамические условия, мы приближаемся к линии фазового равновесия, например со стороны области стабильно-

сти первой фазы $\mu_1 < \mu_2$, то в области метастабильности второй фазы благодаря флуктуациям внутри первой фазы возникают небольшие *зародыши* второй фазы (в виде маленьких пузырьков, капелек, кристалликов и т. п.). На начальной стадии *нуклеации* зародышей мало и они взаимно независимы. Будем считать, что зародыш имеет форму сферы радиусом R . Росту зародышей благоприятствует близость значений химических потенциалов стабильной μ_1 и метастабильной μ_2 фаз, обеспечивая выигрыш энергии $G_V = -(4/3)\pi R^3 n(\mu_2 - \mu_1)$, где n – концентрация частиц в первой фазе, а препятствуют силы поверхностного натяжения, обеспечивая проигрыш энергии $G_S = 4\pi R^2 \alpha$, где α – коэффициент поверхностного натяжения. Изменение энергии при образовании такого зародыша

$$\Delta G = G_S + G_V = 4\pi R^2 \alpha - (4/3)\pi R^3 n(\mu_2 - \mu_1) \quad (1.10)$$

формирует потенциальный барьер для роста зародышей и перехода из метастабильной фазы в стабильную, поскольку $\Delta G(R)$ имеет максимум при $R = R_C$, $R_C = 2\alpha / (n(\mu_2 - \mu_1))$ – *критический радиус зародыша*. С большой вероятностью зародыши малого размера $R < R_C$ быстро исчезают, а зародыши большого размера $R > R_C$ продолжают расти. При очень больших размерах зародышей происходит *коалесценция*, т. е. поглощение мелких зародышей крупными, и еще более быстрый рост последних.

Кроме рассмотренного *гомогенного* зародышеобразования (в объеме чистого вещества), часто большую роль играет *гетерогенное* зародышеобразование, которое происходит на стенках и на различных центрах образования зародышей типа мелкодисперсных примесей, облегчая распад метастабильного состояния и начало фазового перехода. Примерами метастабильных состояний являются перегретый пар, переохлажденная жидкость, некоторые сплавы, различные стеклообразные и другие аморфные состояния твердых тел.

Процесс перехода от метастабильных состояний к стабильным необратим, поэтому фазовые переходы первого рода часто сопровождаются явлениями *гистерезиса*, например, при циклических процессах перемагничивания ферромагнетиков, переполяризации сегнетоэлектриков, перегрева пара и переохлаждения жидкости.

Фазовый переход жидкость–газ Ван-дер-Ваальса

Простейшей системой, позволяющей теоретически проследить основные качественные особенности фазового перехода между газом и жидкостью, является *модель реального газа*, уравнение состояния которого имеет вид *уравнения Ван-дер-Ваальса*

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT, \quad (1.11)$$

где V – объем, в котором находится $v = m/M = N/N_A$ молей вещества массы m из N молекул; M – молярная масса, N_A – число Авогадро; R – газовая постоянная; a и b – два подгоночных *параметра Ван-дер-Ваальса*, феноменологически учитывающих взаимодействие молекул. Уравнение Ван-дер-Ваальса можно обосновать из микроскопических модельных соображений [1], в соответствии с которыми параметр b описывает взаимное отталкивание молекул на малых расстояниях (ему можно придать смысл суммарного собственного объема молекул в одном моле, что уменьшает объем, доступный для движения молекул до величины $V - vb$); параметр a описывает эффект уменьшения давления газа на внешние стенки объема V из-за взаимного притяжения молекул на больших расстояниях, это видно, если выразить из (1.11) давление:

$$p = \frac{vRT}{V - vb} - \frac{v^2 a}{V^2}. \quad (1.12)$$

При $a = 0$ и $b = 0$ уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния *идеального газа Клапейрона–Менделеева*. При фиксированных значениях температуры T и давления p уравнение Ван-дер-Ваальса представляет собой кубическое уравнение для объема V системы

$$V^3 - v \left(\frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{v^2 a}{p} V - \frac{v^3 ab}{p} = 0. \quad (1.13)$$

Графики ван-дер-ваальсовых изотерм ($T = \text{const}$) и изобар ($p = \text{const}$) изображены на рис. 1.3, *а, б*. Вид изотерм на pV -плоскости

качественно меняется при некотором критическом значении температуры $T = T_{\text{кр}}$, а вид изобар на TV -плоскости – при некотором критическом значении давления $p = p_{\text{кр}}$. Для изотерм выше критической температуры при $T > T_{\text{кр}}$, как и для изобар выше критического давления при $p > p_{\text{кр}}$, уравнение (1.13) имеет только один действительный корень. Изотермы при $T > T_{\text{кр}}$ и изобары при $p > p_{\text{кр}}$ имеют вид монотонных кривых, они описывают поведение *неидеального газа*. Изотермы при очень высоких температурах $T \gg T_{\text{кр}}$ и изобары при высоких давлениях $p \gg p_{\text{кр}}$ соответствуют *идеальному газу*.

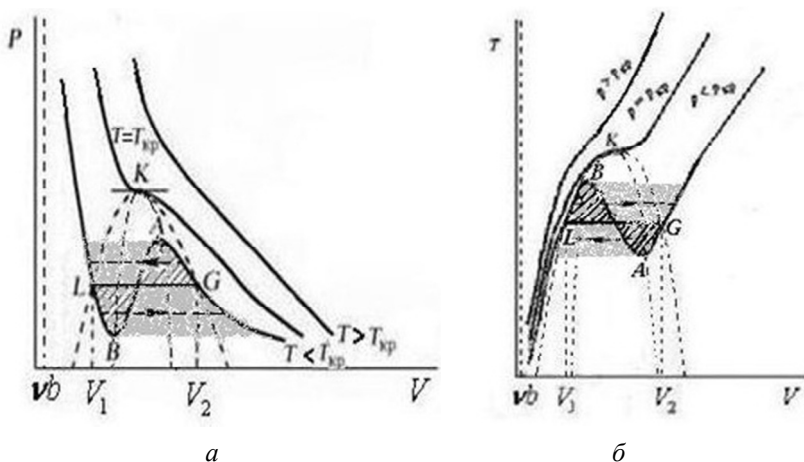


Рис. 1.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса (а); изобары газа Ван-дер-Ваальса (б) в качественном масштабе (обычно $V_2 \gg V_1 \gg vb$); K – критическая точка; пунктирная кривая, проходящая через LKG , – бинодаль; пунктирная кривая, проходящая через BKA , – спинодаль

Для изотерм ниже критической точки при $T < T_{\text{кр}}$, так же как для изобар ниже критической точки при $p < p_{\text{кр}}$, уравнение (1.13) имеет три различных действительных корня. Изотермы $p = p(V)$ при $T < T_{\text{кр}}$

и изобары $T = T(V)$ при $p < p_{\text{кр}}$ имеют вид кривых с минимумом, максимумом и точкой перегиба между ними. Эти кривые позволяют описать *фазовый переход между газообразным и жидким состояниями* системы, а также *метастабильные состояния*: в области малых объемов, меньших критического объема $V_{\text{кр}} > V > v_b$, реализуется жидкое состояние, а в области больших объемов – газообразное. *Равновесный фазовый переход (фазовое равновесие)* между жидкостью и ее насыщенным паром происходит при давлении (и температуре), которые изображаются отрезком горизонтальной прямой LG (изотерма–изобара), пересекающей изотерму на pV -плоскости (изобару на TV -плоскости). Координаты левой и правой точек пересечения этой прямой с изотермой (с изобарой) на V -оси определяют значения равновесного объема системы в первой фазе $V_1 = Nv_1$ и во второй фазе $V_2 = Nv_2$ (жидкая фаза обозначена индексом 1, газовая фаза – индексом 2). Положение прямой LG , т. е. значения p и T на линии фазового равновесия (см. рис. 1.1), для изотермы определяется *правилом Максвелла*: на pV -диаграмме должны быть равны площади участков между изотермой и прямой слева и справа от средней точки их пересечения (заштрихованы), что эквивалентно равенству химических потенциалов (1.6) фаз:

$$\mu_2(p, T) - \mu_1(p, T) = \int_1^2 d\mu = N^{-1} \int_1^2 V dp = 0; \quad (1.14)$$

здесь использовано то, что на изотерме $dT = 0$, поэтому дифференциал потенциала Гиббса равен $dG = Nd\mu = -SdT + Vdp = Vdp$. Для изобары $dp = 0$, $dG = Nd\mu = -SdT + Vdp = -SdT$ и соотношение площадей аналогичных участков на TV -диаграмме более сложное. Скачок объема $\Delta V = V_2 - V_1 = N(v_2 - v_1)$ говорит о том, что ниже критической точки фазовый переход жидкость–газ является фазовым переходом первого рода. *Бинодалью* называется кривая, соединяющая левые и правые точки пересечения указанных прямых и изотерм (или изобар) при разных T и p , она разделяет области существования стабильной и метастабильной фаз (кривая LKG). *Спинодалью* называется кривая, прове-

денная через все минимумы и максимумы изотерм на pV -диаграмме (или изобар на TV -диаграмме) (кривая BKA), она разделяет области существования метастабильных фаз (справа перегретый пар, слева переохлажденная жидкость) и область параметров, при которых система не может существовать в термодинамическом равновесии, так как в этой области нарушаются условия термодинамической устойчивости (при увеличении объема системы ее давление не может возрасти в изотермическом процессе, а температура газа Ван-дер-Ваальса не может убывать в изобарическом процессе). Метастабильные состояния могут реализоваться в области между бинодалью и спинодалью, чему на pT -диаграмме соответствует полоса вокруг линии фазовых переходов (см. рис. 1.1, a). Возможный вид петли гистерезиса в системе жидкость–пар при циклическом изменении давления и температуры с заходом в область метастабильности показан на рис. 1.3 линиями со стрелками, серым тоном показана область параметров, соответствующая метастабильным и неустойчивым состояниям.

В критической точке экстремумы и точка перегиба на изотерме (и изобаре) сливаются, условием чего является выполнение в этой точке вместе с уравнением Ван-дер-Ваальса еще и пары уравнений для изотерм $(\partial p / \partial V)_{T_{кр}} = 0$ и $(\partial^2 p / \partial V^2)_{T_{кр}} = 0$ (а для изобар $(\partial T / \partial V)_{p_{кр}} = 0$ и $(\partial^2 T / \partial V^2)_{p_{кр}} = 0$). Дифференцируя для изотерм (1.12) (а для изобар (1.11)) и решая систему трех соответствующих уравнений, нетрудно получить значения трех термодинамических параметров критической точки уравнения Ван-дер-Ваальса: $T_{кр} = 8a / 27Rb$, $p_{кр} = a / 27b^2$, $V_{кр} = 3vb$. В критической точке бинодаль и спинодаль соприкасаются, области метастабильности, а также скачки удельного объема и энтропии (как и теплота перехода) исчезают, т. е. исчезает различие между жидкостью и паром, а кривая фазового равновесия на pT -диаграмме обрывается. При приближении к критической точке существенно возрастают сжимаемость и флуктуации плотности вещества (т. е. в большом количестве динамически возникают и исчезают малые области сгущения и разрежения молекул вплоть до образования капелек и пузырьков малого докритического размера), в результате чего резко усиливается рассеяние света на таких флуктуациях, что приводит к

резкому помутнению среды, которая вдали от критической точки практически прозрачна. Это явление называется *критической опалесценцией*. Существование критической точки – характерная особенность фазовых переходов жидкость–газ, потому что эти фазы не различаются кардинально симметрией пространственного (хаотичного) расположения молекул.

Используя общие методы термодинамики, прежде всего анализ условий и результатов минимизации потенциала Гиббса системы, а также дополнительную информацию о взаимодействии молекул, можно получить выражения для внутренней энергии, термодинамического потенциала, энтропии, теплоемкости, сжимаемости и прочих характеристик газа Ван-дер-Ваальса. В частности, можно найти скачок энтропии и теплоту перехода и показать, что они, как и скачок объема, стремятся к нулю при приближении к критической точке [1].

Фазовые переходы второго рода

Фазовыми переходами второго ряда называются фазовые переходы, при которых термодинамические величины, равные первым производным потенциала Гиббса по интенсивным параметрам (например, удельный объем, энтропия, намагниченность, поляризация и т. п.), не испытывают скачкообразного изменения в точке перехода, поэтому такие переходы иногда называют *непрерывными фазовыми переходами*. При фазовых переходах второго рода конечные или бесконечные разрывы испытывают термодинамические величины, пропорциональные *вторым производным потенциала Гиббса*.

Таковыми величинами являются, например, теплоемкость $C_p = T(\partial S / \partial T)_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$, сжимаемость $\alpha = (\partial V / \partial p)_T = (\partial^2 G / \partial p^2)_T$, коэффициент объемного расширения $\beta = (\partial V / \partial T)_p = \partial^2 G / \partial T \partial p$, магнитная восприимчивость $\chi = (\partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{H})_{p,T} = -V^{-1}(\partial^2 G / \partial \mathbf{H}^2)_{p,T}$, диэлектрическая восприимчивость $\kappa = (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{E})_{p,T} = -V^{-1}(\partial^2 G / \partial \mathbf{E}^2)_{p,T}$ и многие другие.

Примерами фазовых переходов второго рода могут служить переходы между парамагнитным и ферромагнитным (при температуре Кюри) или антиферромагнитными (при температуре Нееля) состояниями,

переход между параэлектрическим и сегнетоэлектрическим состояниями в диэлектриках; λ – переход в сверхтекучее состояние жидкого гелия, переходы между нормальным и сверхпроводящим состояниями металлов без магнитного поля, переход в «смешанное» вихревое состояние в сверхпроводниках второго рода, структурные перестройки в некоторых кристаллах при определенных температурах и давлениях; родственное поведение демонстрирует система жидкость–пар в критической точке перехода и т. д. Во внешних силовых полях (магнитном, электрическом, поле давления, деформации и т. п.) фазовые переходы второго рода превращаются в фазовые переходы первого рода.

Фазовые переходы второго рода происходят без поглощения или выделения теплоты перехода, что очевидно из (1.7), поскольку энтропия системы не испытывает скачка $s_1 = s_2$. При фазовых переходах второго рода *количественные* изменения энергетических, геометрических, электродинамических характеристик системы очень малы. Фазовые переходы второго рода сопровождаются скачкообразным изменением какой-либо *качественной* характеристики вещества, каких-либо *свойств симметрии* тела, т. е. связаны с *изменением порядка*. Новое качество появляется скачком во всем макроскопическом объеме системы, и этот процесс обычно сопровождается аномальным ростом *флуктуаций* – случайных отклонений некоторых физических величин от их средних значений, с чем связан ряд своеобразных *критических явлений*. При этом термодинамический потенциал системы является однозначной непрерывной функцией термодинамических параметров, а возникновение новых свойств не связано с поверхностной энергией и образованием зародышей новой фазы, следовательно, при фазовых переходах второго рода не возникает метастабильных состояний, отсутствуют переохлаждение, перегрев и гистерезисные явления.

Теория Ландау фазовых переходов второго рода

Современное описание явлений, сопровождающих фазовые переходы второго рода, основано на *теории Ландау фазовых переходов второго рода* и на дополняющей ее *флуктуационной теории фазовых переходов*. В своей теории фазовых переходов, построенной в 1937 году, Л.Д. Ландау впервые выразил важную идею о том, что любой фазовый переход второго рода непременно связан со скачкообразным изменением группы симметрии физической системы, испытывающей

такой переход при определенных значениях температуры, давления, концентрации или других термодинамических параметров. Симметрия, как качественная характеристика физической системы, может измениться при бесконечно малом изменении системы. Например, бесконечно малая деформация кубической элементарной ячейки вдоль диагонали превращает ее в элементарную ячейку ромбоэдрического кристалла, а вдоль ребра – в элементарную ячейку тетраэдрического кристалла. Возникновение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе связано с упорядочением ориентации электрических дипольных моментов атомов и молекул, а возникновение спонтанной намагниченности в ферромагнитной фазе – с упорядочением ориентации спиновых магнитных моментов. Появление даже бесконечно малых макроскопических векторов поляризации или намагниченности выделяет в пространстве определенное направление, вдоль которого преимущественно ориентируются моменты отдельных частиц, что и нарушает симметрию параэлектрической или парамагнитной фазы, в которых равновероятны любые ориентации моментов частиц.

Для большинства фазовых переходов *более симметричная фаза* существует при более высоких температурах (*высокотемпературная фаза*), чем *менее симметричная фаза* (*низкотемпературная фаза*). Чтобы в системе был возможен некоторый фазовый переход, элементы симметрии менее симметричной (*упорядоченной*) фазы непременно должны содержаться среди элементов симметрии более симметричной (*неупорядоченной*) фазы. Вблизи точки перехода второго рода новая фаза возникает внутри старой фазы случайным образом, что выражается в возрастании и корреляции энергетически и термодинамически выгодных флуктуаций упорядочивающихся или разупорядочивающихся величин, которые *спонтанно нарушают симметрию* исходной фазы. Идеи и методы, разработанные Л.Д. Ландау в связи с теорией фазовых переходов второго рода, плодотворно повлияли на современное развитие фундаментальных разделов квантовой теории поля, физики элементарных частиц и космологии, в которых важную роль играют родственные понятия эффективного гамильтониана Гинзбурга–Ландау и спонтанного нарушения симметрии.

В **теории Ландау** с целью количественного описания степени нарушения симметрии для каждого фазового перехода вводится *параметр порядка* η , определяемый таким образом, чтобы его термодина-

мическое среднее значение было равно нулю в симметричной фазе и непрерывно возрастало в несимметричной фазе при удалении от точки перехода. Это среднее значение должно удовлетворять симметрии упорядоченной фазы. В зависимости от физической природы упорядочения параметр порядка может быть скалярной действительной или комплексной величиной, а может быть векторной или другой многокомпонентной величиной. Для структурных переходов в кристаллах параметр η может быть равен среднему смещению равновесных положений атомов при переходе в несимметричную фазу относительно их равновесных положений в решетке симметричной фазы. В сегнетоэлектриках параметром порядка является вектор поляризации $\mathbf{P}$, в ферромагнетиках – намагниченность $\mathbf{M}$, в антиферромагнетиках – векторы намагниченностей магнитных подрешеток или векторы разностей намагниченностей подрешеток и полной намагниченности, в сверхтекучем гелии – комплексная волновая функция сверхтекучего бозе-конденсата, в сверхпроводниках – волновая функция бозе-конденсата куперовских пар или щель в энергетическом спектре электронов.

Температура, при которой спонтанно нарушается симметрия состояния и параметр порядка становится равным нулю, в теории фазовых переходов называется *критической температурой* T_C . Поскольку при фазовых переходах второго рода изменение состояния системы непрерывно и вблизи точки перехода параметр порядка η может принимать сколь угодно малые значения, в теории Ландау постулируется, что в окрестности точки перехода термодинамический потенциал Гиббса можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру порядка η . Количество слагаемых, удерживаемых в этом разложении с учетом симметрии системы, а также зависимость коэффициентов разложения от температуры и других внешних параметров задаются в соответствии с необходимостью адекватного описания рассматриваемого перехода. В этом состоит феноменологический характер теории Ландау.

В качестве примера рассмотрим простейший случай такой системы, в которой *фазовый переход описывается однородным* во всем ее объеме V (т. е. не зависящим от координат) *однокомпонентным параметром порядка* η . Будем считать, что эта система в отсутствие внешнего поля не чувствительна к изменению знака параметра порядка $\eta \rightarrow -\eta$ (это может быть, например, ферромагнетик, приобретающий

намагниченность в произвольном направлении). Потенциал Гиббса такой системы должен оставаться неизменным при замене $\eta \rightarrow -\eta$, следовательно, в отсутствие внешнего поля его разложение может содержать только слагаемые, пропорциональные четным степеням η , при этом обычно достаточно ограничиться учетом слагаемых до четвертого порядка включительно. При включении внешнего поля, характеризуемого «напряженностью» h , к потенциалу Гиббса на единицу объема следует добавить «энергию взаимодействия» параметра порядка с этим полем, равную $-h\eta$. Таким образом, термодинамический потенциал Гиббса рассматриваемой системы достаточно записать в виде

$$G(\eta) = G_0 + V \left(\frac{1}{2} a \eta^2 + \frac{1}{4} b \eta^4 - h \eta \right), \quad (1.15)$$

где $G_0 = G(\eta = 0)$ и коэффициенты разложения Ландау a и b являются функциями температуры T и давления p , численные множители $1/2$ и $1/4$ добавлены для удобства записи последующих формул. Равновесное значение однородного параметра порядка $\eta = \eta_0$ определяется из условий минимальности потенциала Гиббса при заданных значениях давления, температуры и внешнего поля

$$\frac{\partial G(\eta)}{\partial \eta} = 0 \quad (1.16)$$

и $\partial^2 G(\eta) / \partial \eta^2 > 0$.

Если внешнее поле отсутствует ($h = 0$), то для того чтобы значение η_0 было равно нулю в симметричной фазе выше точки перехода при $T > T_C$ (т. е. функция $G(\eta)$ имела бы один минимум $\eta = \eta_0 = 0$, (рис. 1.4, а)) и η_0 было отлично от нуля в несимметричной фазе ниже точки перехода при $T < T_C$ (т. е. функция $G(\eta)$ имела бы два симметричных минимума $\eta = \eta_{0(1,2)} \neq 0$ (рис. 1.4, а)), достаточно предположить, что вблизи температуры перехода коэффициент b является положительной величиной ($b > 0$), а коэффициент a при температуре перехода меняет знак и в результате разложения по малому относи-

тельному отклонению от этой температуры $\tau = (T - T_C) / T_C$, $|\tau| \ll 1$ (называемому *приведенной температурой*) может быть приближенно представлен в виде линейной функции

$$a = \alpha \tau, \quad (1.17)$$

где $\alpha = (\partial a / \partial \tau)_{T=T_C} > 0$ – новый положительный параметр.

Вычисляя производную (1.16), получим

$$\eta(\alpha \tau + b\eta^2) = 0, \quad (1.18)$$

откуда находим корни, соответствующие искомым минимумам потенциала Гиббса:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= 0, & T > T_C, \\ \eta_0 &= \pm \sqrt{\frac{\alpha |\tau|}{b}} = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{b T_C}} (T_C - T), & T < T_C, \end{aligned} \quad (1.19)$$

т. е. ниже точки перехода при $T < T_C$ *равновесный параметр порядка* растет по корневому закону $\eta_0 \sim \sqrt{T_C - T}$ (рис. 1.5, б).

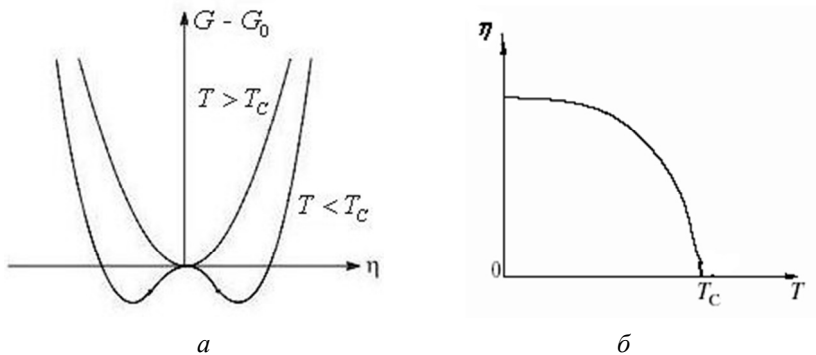


Рис. 1.4. Зависимость потенциала Гиббса от параметра порядка при $T < T_C$ и при $T > T_C$ (а); зависимость параметра порядка от температуры вблизи точки фазового перехода второго рода (б)

Подставив (1.19) в (1.15), получим температурную зависимость равновесного *термодинамического потенциала*

$$G = \begin{cases} G_0, & T > T_C, \\ G_0 - \frac{1}{4}V \frac{\alpha^2 \tau^2}{b}, & T < T_C. \end{cases} \quad (1.20)$$

Считая, что вблизи T_C основная зависимость от температуры обеспечивается величиной τ (а параметры α , b и V остаются почти постоянными), дифференцируя по температуре T , найдем приближенное выражение для *энтропии*

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \begin{cases} S_0, & T > T_C, \\ S_0 + \frac{1}{2}V \frac{\alpha^2 \tau}{bT_C}, & T < T_C, \end{cases} \quad (1.21)$$

где $S_0 = -(\partial G_0 / \partial T)_p$, а затем для *теплоемкости*

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \begin{cases} C_{p0}, & T > T_C, \\ C_{p0} + \frac{1}{2}V \frac{\alpha^2 T}{bT_C^2}, & T < T_C, \end{cases} \quad (1.22)$$

где $C_{p0} = T(\partial S_0 / \partial T)_p$, т. е. равновесный термодинамический потенциал Гиббса и энтропия непрерывны, а теплоемкость при переходе из симметричной фазы в несимметричную фазу в точке перехода $T = T_C$ скачкообразно возрастает на величину

$$\Delta C_p = \frac{1}{2}V \frac{\alpha^2}{bT_C}. \quad (1.23)$$

При наличии внешнего поля ($h \neq 0$) условие равновесия (1.16) дает уравнение

$$\alpha \tau \eta + b \eta^3 = h, \quad (1.24)$$

которое неявно определяет зависимость $\eta = \eta(h)$. При $h \neq 0$ это уравнение непременно имеет действительное решение, т. е. во внешнем поле h параметр порядка η не равен нулю при любых температурах. На рис. 1.5 показана эта зависимость параметра порядка от внешнего поля, она имеет различный характер при температурах выше и ниже точки перехода.

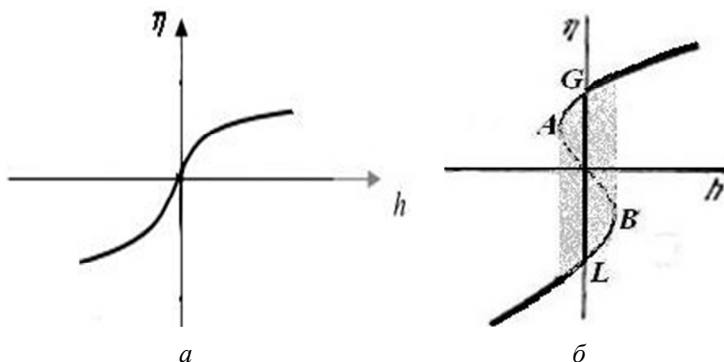


Рис. 1.5. Зависимость параметра порядка от внешнего поля:

a – при $T > T_C$; b – при $T < T_C$

При $T > T_C$ (т. е. $\alpha T > 0$) левая часть уравнения (1.24) представляет собой монотонную функцию от η , уравнение имеет только один вещественный корень η_0 , знак которого совпадает со знаком h , при $h=0$ корень η_0 обращается в нуль (рис. 1.5, a). При $T < T_C$ (т. е. $\alpha T < 0$) левая часть уравнения (1.24) становится немонотонной функцией от η .

Возникает интервал значений h , при которых уравнение (1.24) имеет три различных вещественных корня η и функция $\eta(h)$ является неоднозначной (рис. 1.5, b). Средний по величине корень η не имеет физического смысла, так как соответствует точке максимума термодинамического потенциала, т. е. области термодинамической неустойчивости, в которой $(\partial\eta / \partial h)_T < 0$. Два других корня уравнения (1.24) лежат в области устойчивости $(\partial\eta / \partial h)_T > 0$ и соответствуют минимумам

термодинамического потенциала. Самый глубокий минимум потенциала обеспечивает полностью равновесное состояние при значениях корней η , имеющих тот же знак, что и h . Менее глубокий минимум обеспечивает возможность существования метастабильных состояний при значениях корней η , имеющих знак, противоположный знаку h . Метастабильные состояния создают возможность гистерезисных явлений при циклическом изменении внешнего поля. Если при заданной температуре ниже точки перехода $T < T_C$ изменять поле h , то при прохождении значения $h = 0$ возникает фазовый переход первого рода с изменением знака η , когда в равновесии друг с другом будут находиться фазы, имеющие противоположные по знаку значения (1.19) параметра порядка $\eta_0 = \pm \sqrt{\alpha|\tau|/b}$. В очень сильном внешнем поле, когда параметр порядка растет не спонтанно, а под действием этого поля, в (1.24) можно пренебречь первым слагаемым, откуда получаем закон такого роста $\eta_0 = (h/b)^{1/3}$. Это поведение напоминает поведение газа Ван-дер-Ваальса вблизи его критической точки, описанное выше. Кубическое уравнение (1.24) в определенной степени аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса в форме (1.13). В последнем уравнении удобно производить отсчет объема, давления и температуры от их значений в критической точке и вместо объема ввести параметр порядка, равный отклонению $\eta = n - n_{кр}$ концентрации атомов $n = N/V = vN_A/V$ от ее критического значения $n_{кр} = N/V_{кр}$. Такая система не обладает симметрией относительно смены знака $\eta \rightarrow -\eta$, поэтому для нее в разложении (1.15) следует учитывать кубический член [1, 2].

Восприимчивость системы определяется выражением

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial h} \right)_{h \rightarrow 0}. \quad (1.25)$$

Дифференцируя (1.24) для равновесных состояний, имеем

$$\chi = \left(\frac{\partial h}{\partial \eta} \right)_{h \rightarrow 0, \eta = \eta_0}^{-1} = \frac{1}{\alpha\tau + 3b\eta_0^2}. \quad (1.26)$$

Подставив сюда равновесные (при $h \rightarrow 0$) значения η_0 из (1.19), получим

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{1}{\alpha\tau} = \frac{T_C}{\alpha(T - T_C)}, & T > T_C, \\ \chi &= \frac{1}{2\alpha|\tau|} = \frac{T_C}{2\alpha(T_C - T)}, & T < T_C,\end{aligned}\tag{1.27}$$

т. е. при $T \rightarrow T_C$ восприимчивость неограниченно растет обратно пропорционально $|T - T_C|$ (закон Кюри).

Для однородного во всем объеме упорядочения теория Ландау представляет собой обобщение и развитие подходов Гиббса, Ван-дер-Ваальса (для критической точки), а также Вейса (для ферромагнетиков) и является одним из вариантов *приближения самосогласованного (молекулярного) поля*.

Теория Ландау позволяет описывать и *фазовые переходы в неоднородные упорядоченные состояния*, в которых *параметр порядка зависит от координат $\mathbf{r}$* , например, по периодическому закону $\eta(\mathbf{r}) = \bar{\eta}_0 \cos \mathbf{k}\mathbf{r}$, где $\mathbf{k}$ – *волновой вектор пространственной модуляции параметра порядка* (так бывает, например, в жидких кристаллах и в некоторых антиферромагнитных фазах), а также позволяет описывать *малые пространственные флуктуации параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$* . Для неравновесного состояния системы с медленно меняющейся в пространстве величиной $\eta(\mathbf{r})$ проводят разложение Ландау для *плотности потенциала Гиббса* по низшим степеням параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$ и его пространственных производных. В рассматриваемом нами простом симметричном случае в таком разложении добавляется квадрат градиента $\nabla\eta(\mathbf{r})$ с некоторым коэффициентом разложения c , и вместо (1.15) будем иметь

$$G\{\eta\} = G_0 + \frac{1}{2} \int \left[c(\nabla\eta(\mathbf{r}))^2 + a\eta^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}b\eta^4(\mathbf{r}) - 2h(\mathbf{r})\eta(\mathbf{r}) \right] dV. \tag{1.28}$$

Это выражение называют *гамильтонианом Гинзбурга–Ландау*, оно имеет вид интеграла по объему системы от комбинации функций

координат $\eta(\mathbf{r})$, $\nabla\eta(\mathbf{r})$, $h(\mathbf{r})$ и представляет собой *функционал* от $\eta(\mathbf{r})$, т. е. величину $G\{\eta\}$, численное значение которой зависит от вида функции $\eta(\mathbf{r})$ во всей области определения последней. В равновесном состоянии параметр порядка описывается такой функцией координат $\eta(\mathbf{r})$, что интеграл (1.28) (зависящий от нее функционал $G\{\eta\}$) имеет минимальное значение. Условием этого является выполнение для равновесного $\eta(\mathbf{r})$ *вариационного уравнения Эйлера*

$$\frac{\delta G\{\eta\}}{\delta\eta} = -c\Delta\eta(\mathbf{r}) + a\eta(\mathbf{r}) + b\eta^3(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.29)$$

где Δ – оператор Лапласа. В слабом поле $h(\mathbf{r})$ решение (1.29) приближенно равно сумме $\eta(\mathbf{r}) = \eta_0 + \eta_1(\mathbf{r})$, где η_0 удовлетворяет (1.18) и дается выражениями (1.19), а $\eta_1(\mathbf{r})$ – малая по модулю функция, для которой в линейном приближении (1.29) дает дифференциальное уравнение

$$-c\Delta\eta_1(\mathbf{r}) + \left(a + 3b\eta_0^2\right)\eta_1(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}), \quad (1.30)$$

оно имеет вид неоднородного уравнения Гельмгольца

$$\Delta\eta_1(\mathbf{r}) - \frac{1}{r_C^2}\eta_1(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c}h(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

где через r_C^2 обозначена величина

$$r_C^2 = c\chi = \frac{c}{a + 3b\eta_0^2}. \quad (1.32)$$

Искомое решение в произвольном поле $h(\mathbf{r})$ дается интегралом

$$\eta_1(\mathbf{r}) = \int \tilde{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')dV', \quad (1.33)$$

в котором *функция Грина* уравнения (1.31) имеет вид

$$\tilde{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi c r} e^{-\frac{r}{r_C}}, \quad (1.34)$$

эта формула, как и вся рассматриваемая теория, справедлива только в макроскопических масштабах, много бóльших межатомных расстояний, поэтому величина $r=|\mathbf{r}|$ здесь велика по сравнению с такими микроскопическими расстояниями. Как известно, функция Грина $\tilde{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ (*фундаментальное решение, функция отклика*) является решением уравнения (1.31), если его правая часть равна δ -функции $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, которая описывает единичный точечный источник, расположенный в точке $\mathbf{r}'$. В *теории термодинамических флуктуаций* [1, 2] показывается, что функция Грина (1.34), умноженная на температуру, равна *корреляционной функции* $\langle \eta_1(0)\eta_1(\mathbf{r}) \rangle$ тепловых флуктуаций параметра порядка

$$\langle \eta_1(0)\eta_1(\mathbf{r}) \rangle = T\tilde{G}(\mathbf{r}) = \frac{T}{4\pi c r} e^{-\frac{r}{r_C}}, \quad (1.35)$$

где угловыми скобками обозначено статистическое среднее по ансамблю Гиббса (подобная формула для флуктуаций плотности вблизи критической точки жидкость–газ называется *формулой Орнштейна–Цернике*). Корреляция флуктуаций $\eta_1(\mathbf{r})$ экспоненциально резко убывает на расстояниях больше или порядка r_C , поэтому величину r_C называют *корреляционным радиусом* флуктуаций. Учитывая (1.17) и подставляя (1.19) в (1.32), получаем, что при приближении к точке фазового перехода корреляционный радиус резко возрастает пропорционально $1/\sqrt{|\tau|}$:

$$r_C = \begin{cases} \sqrt{\frac{c}{\alpha\tau}} = \sqrt{\frac{cT_C}{\alpha(T-T_C)}}, & T > T_C, \\ \sqrt{\frac{c}{2\alpha\tau}} = \sqrt{\frac{cT_C}{2\alpha(T_C-T)}}, & T < T_C, \end{cases} \quad (1.36)$$

т. е. резко возрастают размеры флуктуационных областей новой фазы. В точке перехода $T = T_C$ корреляционный радиус равен бесконечности

и корреляция флуктуаций убывает с расстоянием r медленно не по экспоненциальному, а по степенному закону $\langle \eta_l(0)\eta_l(\mathbf{r}) \rangle \sim 1/r$.

Вблизи точек фазовых переходов второго рода возрастание корреляционного радиуса, т. е. характерного размера флуктуационных областей, в которых имеет место резкий рост флуктуаций параметра порядка или других связанных с ним параметров, приводит к аномальному усилению рассеяния любых волн, способных испытывать рассеяние на таких флуктуациях, если длины этих волн по порядку величины близки к корреляционному радиусу. Частными случаями такого аномального рассеяния являются критическая опалесценция при рассеянии света на флуктуациях плотности в критической точке жидкость–газ, аномальное рассеяние рентгеновских волн, электронных, нейтронных волн де-Бройля при структурных и магнитных фазовых переходах и т. п. В теории рассеяния волн показывается, что интенсивность $I(\mathbf{q})$ подобного аномального упругого рассеяния на флуктуациях параметра порядка, при котором волновой вектор волны изменяется на величину $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, пропорциональна фурье-образу корреляционной функции (1.35) параметра порядка

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &\sim \int \langle \eta_l(0)\eta_l(\mathbf{r}) \rangle e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} dV \sim \\ &\sim \int \frac{1}{4\pi r} e^{-r/r_C} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} dV = \frac{1}{q^2 + r_C^{-2}}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

здесь $\mathbf{k}$ – волновой вектор падающей волны; $\mathbf{k}'$ – волновой вектор рассеянной волны, $q = |\mathbf{q}| = 2k \sin(\theta/2)$, $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, угол рассеяния θ есть угол между векторами $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$. Таким образом,

$$I(\mathbf{q}) \sim \begin{cases} r_C^2, & \text{при } r_C q \ll 1, \\ q^{-2}, & \text{при } r_C q \gg 1. \end{cases} \quad (1.38)$$

Флуктуации $\eta_l(\mathbf{r})$ в критическом объеме $V_C \approx r_C^3$ количественно характеризуются величиной $\langle \bar{\eta}_l^2 \rangle$, где $\bar{\eta}_l = \frac{1}{V_C} \int \eta_l(\mathbf{r}) dV$, для которой с помощью (1.35) при $T \approx T_C$ получаем следующую оценку:

$$\begin{aligned}
\langle \bar{\eta}_1^2 \rangle &= \frac{1}{V_C^2} \int_{V_C} \int_{V_C} \langle \eta_1(\mathbf{r}) \eta_1(\mathbf{r}') \rangle dV dV' = \\
&= \frac{1}{V_C} \int_{V_C} \langle \eta_1(0) \eta_1(\mathbf{r}) \rangle dV \sim \frac{1}{V_C} \frac{T_C}{c r_C} r_C^3 \sim \frac{T_C}{c r_C}, \quad (1.39)
\end{aligned}$$

причем $r_C \sim \sqrt{c/\alpha\tau}$.

Гипотеза Ландау о разложимости потенциала Гиббса в ряд справедлива до тех пор, пока флуктуации $\langle \bar{\eta}_1^2 \rangle$ в критическом объеме малы по сравнению с величинами порядка квадрата равновесного среднего $\eta_0^2 = a/b = \alpha|\tau|/b$, т. е. $\langle \bar{\eta}_1^2 \rangle \ll \eta_0^2$. Отсюда получаем *критерий применимости теории Ландау (критерий А.П. Леванюка и В.Л. Гинзбурга)*

$$Gi \equiv \frac{b^2 T_C^2}{\alpha c^3} \ll |\tau| \ll 1. \quad (1.40)$$

Безразмерный параметр Gi называется *числом Гинзбурга*. Предсказания теории Ландау о скачке теплоемкости и других вторых производных термодинамического потенциала справедливы только для систем с очень малым числом Гинзбурга $Gi \ll 1$ на некотором расстоянии по приведенной температуре $|\tau| \gg Gi$ от точки фазового перехода. В непосредственной окрестности перехода $|\tau| \leq Gi$, называемой *флуктуационной областью*, на скачки теплоемкости и других параметров накладываются *флуктуационные аномалии*, часто в виде математических расхождений (стремления к бесконечности), называемые *λ -аномалиями*, поскольку наблюдаемые в эксперименте соответствующие зависимости от $|\tau|$ по виду напоминают букву λ . С точки зрения статистической физики расхождений возникают в так называемом *термодинамическом пределе*, когда объем системы V и число частиц в ней N устремляются к бесконечности при конечном значении их отношения (концентрации) $n = N/V$. Для систем с числом Гинзбурга $Gi \geq 1$ теория Ландау неприменима и вся широкая окрестность фазового перехода является флуктуационной областью.

Модельные оценки параметров разложения Ландау, проведенные для разных систем, показывают, что $G_i \ll 1$ и теория Ландау хорошо описывает фазовые переходы в чистых сверхпроводниках и в некоторых сегнетоэлектриках. Однако в большинстве других систем $G_i \geq 1$ флуктуационные аномалии очень сильны и для их описания требуется применять *флуктуационную теорию фазовых переходов*. Такая ситуация возникает при фазовых переходах в сверхтекучее состояние жидкого гелия, в различные магнитоупорядоченные состояния, для переходов вблизи критических точек жидкость–газ и растворов.

Флуктуационная теория фазовых переходов

В 1960–1970-х годах А.З. Паташинским, В.Л. Покровским, Л. Кадановым, К. Вильсоном была создана флуктуационная теория фазовых переходов, позволяющая описывать критические явления, происходящие во флуктуационной области $|\tau| \leq G_i$ фазовых переходов. Для каждого фазового перехода существует определенный набор *аномально флуктуирующих величин* $A_i(\mathbf{r})$, *корреляционные функции* которых $\langle A_i(\mathbf{r}_1) A_j(\mathbf{r}_2) \cdots A_n(\mathbf{r}_n) \rangle$ резко возрастают при приближении к точке фазового перехода второго рода, создавая аномальные вклады во многие измеряемые термодинамические величины. Опыт показывает, что такие аномальные вклады пропорциональны степенным функциям приведенной температуры $|\tau|^x$ и эффективного поля $|h|^y$. Показатели степени x и y называют *критическими показателями* (*критическими индексами*), причем обычно они не равны целым числам, но имеют универсальный характер и одинаковы для данной термодинамической величины в разных физических системах, родственных по симметрии параметра порядка. Флуктуационная теория фазовых переходов объясняет такое поведение возникновением *масштабной инвариантности* (*скейлинга*), т. е. *взаимного подобия* флуктуаций при изменении пространственного масштаба их описания. Это означает, что при масштабном преобразовании $\mathbf{r} \rightarrow \lambda \mathbf{r}$ (растяжения или сжатия координатных осей в λ раз) каждая флуктуирующая величина преобразуется по закону подобия $A_i(\lambda \mathbf{r}) \rightarrow \lambda^{-\Delta_A} A_i(\mathbf{r})$ со своим характерным *показателем* (*индексом*) *размерности* Δ_A . Если флуктуирующая величина

$A_i(\mathbf{r})$ изменяется под действием сопряженного с ней внешнего «термодинамического поля» a_i , то к термодинамическому потенциалу добавляется член $\delta G = a_i \int A_i(\mathbf{r}) dV$, который не изменяется, если своему масштабному преобразованию подвергается также «поле» $a_i \rightarrow \lambda^{-\Delta_{a_i}} a_i$, поэтому возникают *соотношения взаимной связи масштабных размерностей*

$$\Delta_{A_i} + \Delta_{a_i} = d, \quad (1.41)$$

где $d = 1, 2, 3$ – размерность пространства рассматриваемой системы $V \sim r^d$. В качестве $A_i(\mathbf{r})$ может выступать любой параметр порядка $\eta(\mathbf{r})$, с ним сопряжено соответствующее поле h (давления, электрическое, магнитное), тогда (1.41) дает

$$\Delta_\eta + \Delta_h = d. \quad (1.42)$$

Но в качестве $A_i(\mathbf{r})$ также может выступать любая определенная на неравновесном состоянии флуктуирующая величина, удовлетворяющая условиям симметрии системы и получаемая из локальных параметров порядка путем их перемножения, возведения в степень или дифференцированием. Важную роль всегда играет квадратичная по $\eta(\mathbf{r})$ *плотность энергии* $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{r}) \sim \eta^2(\mathbf{r})$, с ней связано слагаемое $\sim \int a \eta^2(\mathbf{r}) dV = \alpha \tau \int \eta^2(\mathbf{r}) dV$ в разложении Ландау (1.28), т. е. приведенная температура τ играет роль «термодинамического поля» для плотности энергии и из (1.41) следует

$$\Delta_{\tilde{\varepsilon}} + \Delta_\tau = d. \quad (1.43)$$

Предыдущие соотношения выражают некоторые из взаимных связей между масштабными степенями $\tau \rightarrow \lambda^{-\Delta_\tau} \tau$, $\tilde{\varepsilon} \rightarrow \lambda^{-\Delta_{\tilde{\varepsilon}}} \tilde{\varepsilon}$, $h \rightarrow \lambda^{-\Delta_h} h$, $\eta \rightarrow \lambda^{-\Delta_\eta} \eta$ при масштабном преобразовании $\mathbf{r} \rightarrow \lambda \mathbf{r}$.

Важнейшим параметром теории является *корреляционный радиус* $r_C = r_C(\tau, h)$, определяющий размер флуктуационных областей и возрастающий до бесконечного значения при приближении к точке фазового перехода. При указанном масштабном преобразовании r_C преоб-

разуется, как и координаты $r_C \rightarrow \lambda r_C$, поэтому из законов подобия следует, что

$$r_C(\tau) \sim \begin{cases} |\tau|^{-\nu}, & \text{при } \tau \neq 0, h = 0, \\ |h|^{-\mu}, & \text{при } h \neq 0, \tau = 0 \end{cases} \quad (1.44)$$

с критическими индексами $\nu = 1 / \Delta_\tau = 1 / (d - \Delta_\xi)$, $\mu = 1 / \Delta_h = 1 / (d - \Delta_\eta)$.

Объем флуктуационной области параметра порядка $V_C \sim r_C^d(\tau, h)$. Этой величине пропорционален аномальный вклад в термодинамический потенциал $\Delta G_C \sim V_C \sim r_C^d(\tau, h)$. Равновесное среднее значение параметра порядка ниже критической точки при $T < T_C$:

$$\langle \eta \rangle \sim \frac{1}{V_C} \frac{\partial \Delta G_C}{\partial h} \sim [r_C(\tau, h)]^{-\Delta_\eta} \sim \begin{cases} |\tau|^\beta, & \text{при } \tau \neq 0, h = 0, \\ |h|^{1/\delta}, & \text{при } h \neq 0, \tau = 0 \end{cases} \quad (1.45)$$

характеризуется критическими индексами β и δ . Аномальный вклад в восприимчивость

$$\chi \sim \frac{\partial^2 \Delta G_C}{\partial h^2} \sim [r_C(\tau, h)]^{d-2\Delta_\eta} \sim \begin{cases} |\tau|^{-\gamma}, & \text{при } \tau \neq 0, h = 0, \\ |h|^{(1/\delta)-1}, & \text{при } h \neq 0, \tau = 0 \end{cases} \quad (1.46)$$

характеризуется критическими индексами γ и δ . Аномальный вклад в теплоемкость

$$C_p \sim \frac{\partial^2 \Delta G_C}{\partial \tau^2} \sim [r_C(\tau, h)]^{d-2\Delta_\xi} \sim \begin{cases} |\tau|^{-\alpha}, & \text{при } \tau \neq 0, h = 0, \\ |h|^{-\varepsilon}, & \text{при } h \neq 0, \tau = 0 \end{cases} \quad (1.47)$$

характеризуется критическими индексами α и ε . Все критические индексы очевидным образом можно выразить через любые два из них, например через Δ_ξ и Δ_η , подставляя (1.44) в (1.45)–(1.47) и сравнивая показатели степеней. Корреляционная функция параметра порядка при $r \ll r_C$ убывает по степенному закону $\langle \eta(0)\eta(\mathbf{r}) \rangle \sim r^{-2\Delta_\eta} \sim r^{-(d-2+\zeta)}$ и

экспоненциально резко стремится к нулю при $r > r_C$. Поэтому внутри флуктуационной области *интенсивность аномального рассеяния* в трехмерном случае вместо зависимости (1.38) пропорциональна

$$I(\mathbf{q}) \sim \begin{cases} r_C^{2-\zeta}, & \text{при } r_C q \ll 1, \\ q^{-2+\zeta}, & \text{при } r_C q \gg 1. \end{cases} \quad (1.48)$$

Опытные данные и модельные расчеты показывают, что обычно критические индексы ζ , α и ε малы по сравнению с единицей (нулевое значение α соответствует логарифмической аномалии теплоемкости $C_P \sim \ln |\tau|$), а другие индексы в трехмерных системах ($d = 3$) близки к значениям $\beta \approx 1/3$, $\nu \approx 2/3$, $\gamma \approx 4/3$, $\delta \approx 5$, $\Delta_\eta \approx 1/2$, $\Delta_\varepsilon \approx 3/2$ и в своем большинстве не совпадают с соответствующими значениями, вытекающими из теории Ландау $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\nu = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$, $\zeta = 0$, $\Delta_\eta = 1/2$.

Более глубокое обоснование масштабной инвариантности и развитие приближенных методов вычисления критических индексов производятся в рамках *теории ренормализационной группы*. При этом в исходном функционале свободной энергии типа Гинзбурга–Ландау (1.28) при фиксированной крупномасштабной конфигурации проводят усреднение по флуктуациям определенного более мелкого пространственного масштаба, новый функционал свободной энергии сохраняет свой вид, но его коэффициенты Ландау и флуктуирующие величины определенным образом изменяются (перенормируются). Затем к новому функционалу применяют аналогичную процедуру с увеличением масштаба $\mathbf{r} \rightarrow \lambda \mathbf{r}$ промежуточного усреднения, циклически повторяя ее до достижения *неподвижной точки* такого преобразования, когда коэффициенты Ландау перестают зависеть от преобразования. Вблизи ренормгрупповой неподвижной точки возникают линейные дифференциальные уравнения, из которых можно найти зависимости параметров Ландау от приведенной температуры и внешнего поля, а также индексы размерности масштабного преобразования $A_i(\lambda \mathbf{r}) \rightarrow \lambda^{-\Delta A} A_i(\mathbf{r})$. По математическим причинам такая процедура строго реализуема для абстрактных систем в формальном четырехмерном пространстве $d = 4$ и приближенно – в пространстве размерности $d = 4 - \varepsilon$, где ε – малое

число (не путать с критическим индексом!). Экстраполяция результатов до значения $\varepsilon = 1$ во многих случаях позволяет получить приближенные значения критических индексов для реального трехмерного пространства. Такой подход к описанию флуктуационной области фазовых переходов был разработан в 1971 году К. Вильсоном, а развитый им соответствующий приближенный метод вычисления критических индексов называется *методом ε -разложения* в теории фазовых переходов.

Задачи

Задача 1. Исследовать на устойчивость систему с термодинамическим потенциалом $G(\eta) = G_0 + V \left(\frac{1}{2} a \eta^2 + \frac{1}{4} b \eta^4 \right)$, считая, что $a = \alpha \tau$, $\tau = (T - T_C) / T_C$, $|\tau| \ll 1$, а α и b – положительные константы.

Решение. Термодинамическая устойчивость требует выполнения условий (1.16) минимума термодинамического потенциала. Вычисляем первую и вторую производные потенциала:

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = V \eta (\alpha \tau + b \eta^2), \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = V (\alpha \tau + 3b \eta^2).$$

1. При $\tau = (T - T_C) / T_C > 0$ уравнение $\partial G / \partial \eta = 0$ имеет только один действительный корень $\eta = 0$, подстановка которого в выражение для второй производной дает $\partial^2 G / \partial \eta^2 = V \alpha \tau > 0$, т. е. при $T > T_C$ равновесное значение параметра порядка $\eta_0 = 0$ обеспечивает минимум потенциала $G(\eta) = G_0$.

2. При $\tau = (T - T_C) / T_C < 0$ уравнение $\partial G / \partial \eta = 0$ имеет три действительных корня $\eta_{1,2} = \pm \sqrt{-\alpha \tau / b}$, $\eta_3 = 0$. Подставляя их в выражение для второй производной, имеем для первых двух корней $\partial^2 G(\eta_{1,2}) / \partial \eta^2 = 2V \alpha \tau > 0$, что соответствует минимуму потенциала, равному $G(\eta_{1,2}) = G_0 - V \alpha^2 \tau^2 / 4b$, а для третьего корня имеем $\partial^2 G / \partial \eta^2 = V \alpha \tau < 0$, что соответствует максимуму потенциала, равному

$G(\eta_3) = G_0$, т. е. при $T < T_C$ минимум потенциала могут обеспечить два равновесных значения параметра порядка $\eta_0 = \pm\sqrt{-\alpha\tau/b}$.

Задача 2. Определить равновесные значения параметра порядка и температуру фазового перехода системы с термодинамическим потенциалом

$$G(\eta) = G_0 + V \left(\frac{1}{2} a \eta^2 - \frac{1}{4} b \eta^4 + \frac{1}{6} d \eta^6 \right),$$

считая, что $a = \alpha(T - T_0)$, где T_0 – некоторая температура, при которой квадратичный член обращается в нуль, а α , b и d – положительные константы.

Решение. В данном случае термодинамический потенциал $G(\eta)$ задан симметричной параболой шестого порядка, вид которой изменяется с температурой, как показано на рис. 1.6, особенно кардинальные изменения происходят при некоторой температуре, которую обозначим T_C . Равновесные значения параметра порядка могут быть найдены из условий (1.16) минимума термодинамического потенциала:

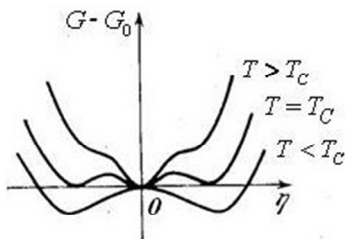


Рис. 1.6. Изменение термодинамического потенциала задачи 2 с температурой

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = V \eta \left(\alpha(T - T_0) - b\eta^2 + d\eta^4 \right) = 0, \quad (1.49)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = V \left(\alpha(T - T_0) + 3b\eta^2 + 5d\eta^4 \right) > 0, \quad (1.50)$$

причем если имеется несколько минимумов (как в окрестности $T \approx T_C$), то равновесному значению параметра порядка соответствует абсолютный минимум. Из рис. 1.6 видно, что в зависимости от температуры и соотношений между константами определяющее экстремумы биквадратное уравнение (1.49) может иметь разное количество действительных корней: либо *один* $\eta = 0$ (в некоторой области при

$T > T_C$), либо *пять* $\eta = \pm \sqrt{\frac{b}{2d} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4d\alpha(T-T_0)}{b^2}} \right]}$ и $\eta = 0$ (в некоторой области при $T \approx T_C$), либо *три* $\eta = \pm \sqrt{\frac{b}{2d} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4d\alpha(T-T_0)}{b^2}} \right]}$ и $\eta = 0$ (в некоторой области при $T < T_C$). Подставляя эти корни в левую часть выражения (1.50), проверяя выполнение неравенства $\partial^2 G(\eta_{1,2,3}) / \partial \eta^2 > 0$ и сравнивая значения $G(\eta)$ в минимумах, можно убедиться, что при $T < T_C$ абсолютному минимуму термодинамического потенциала соответствуют корни

$$\eta_0 = \eta_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{b}{2d} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4d\alpha(T-T_0)}{b^2}} \right]} \quad (1.51)$$

(несимметричная фаза), а при $T > T_C$ абсолютному минимуму термодинамического потенциала соответствует корень

$$\eta_0 = \eta_3 = 0 \quad (1.52)$$

(симметричная фаза); остальные корни соответствуют максимумам или неабсолютным локальным минимумам потенциала.

Изменение температуры вызывает изменения минимальных значений потенциалов $G(\eta_{1,2}) \equiv G(\eta_1) = G(\eta_2)$ и $G(\eta_3)$. Если значения потенциала в минимумах $G(\eta_1) = G(\eta_2)$ (несимметричная фаза) и $G(\eta_3)$ (симметричная фаза) различаются, то равновесной является фаза с параметром порядка, обеспечивающим абсолютный минимум термодинамического потенциала, а другая фаза является метастабильной. При температуре $T = T_C$ абсолютные минимумы термодинамического потенциала несимметричной фазы $G(\eta_{1,2})$ и симметричной фазы $G(\eta_3)$ сравниваются по величине и происходит фазовый переход первого рода близкий ко второму роду со скачкообразным изменением равновесного значения параметра порядка между значениями $\eta_0 = \eta_3 = 0$ и $\eta_0 = \eta_{1,2} \neq 0$. Таким образом, при $T = T_C$ выполняется система урав-

нений $G(\eta_{1,2}) = G(\eta_3)$ и $\partial G(\eta_{1,2})/\partial \eta = \partial G(\eta_3)/\partial \eta = 0$, что дает для $\eta_0 = \eta_{1,2} \neq 0$ уравнения

$$\alpha(T_C - T_0) - \frac{1}{2}b\eta_0^2 + \frac{1}{3}d\eta_0^4 = 0, \quad (1.53)$$

$$\alpha(T_C - T_0) - b\eta_0^2 + d\eta_0^4 = 0. \quad (1.54)$$

Вычитая второе уравнение из первого, найдем значение параметра порядка несимметричной фазы (1.51) в точке перехода $\eta_0(T_C) = \pm \sqrt{\frac{3b}{4d}}$,

а подставляя это значение в любое из уравнений, получим соотношение, связывающее температуру фазового перехода T_C с температурой

$T_0 = T_C - \frac{3b^2}{16d\alpha}$. Подставим последнее соотношение в (1.51) и получим выражения параметра порядка вблизи температуры фазового перехода

$$\begin{aligned} \eta_0 &= 0, & T &> T_C, \\ \eta_0 &= \pm \sqrt{\frac{b}{2d} \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{16d\alpha}{b^2}(T_C - T)} \right]}, & T &< T_C. \end{aligned} \quad (1.55)$$

При $T < T_C$, раскладывая η_0 в ряд по $T_C - T \ll T_C$, нетрудно убедиться, что параметр порядка в несимметричной фазе с убыванием температуры нарастает по линейному закону, так что $\eta_0(T) - \eta_0(T_C) = \frac{\sqrt{d} \cdot \alpha}{\sqrt{3} \cdot b^{3/2}}(T_C - T)$. Эти результаты применимы к некоторым сегнетоэлектрикам.

Задача 3. Определить радиус критического зародыша железа, кристаллизующегося при переохлаждении расплава на $\Delta T = 10^\circ \text{C}$, молярная масса железа $M = 55,84$ г, плотность расплава $\rho = 7,3$ г/см³, температура плавления $T_{\text{пл}} = 1539^\circ \text{C}$, теплота кристаллизации $q = 1,15 \cdot 10^{11}$ эрг/моль, коэффициент поверхностного натяжения $\alpha = 204$ эрг/см².

Решение. Процесс кристаллизации является фазовым переходом первого рода, и для образования кристаллических зародышей из расплава необходимо, чтобы свободная энергия единицы объема новой фазы была меньше свободной энергии единицы объема старой фазы. Будем считать, что зародыш имеет форму сферы радиусом R . Изменение энергии при образовании такого зародыша дается выражением (1.10) $\Delta G = G_S + G_V = 4\pi R^2 \alpha - (4/3)\pi R^3 n(\mu_2 - \mu_1)$, где μ_1 – химический потенциал жидкой фазы, μ_2 – кристаллической фазы.

Критический радиус R_C определим из условия равенства нулю производной $\partial(\Delta G)/\partial R$ и получим $R_C = 2\alpha/(n(\mu_2 - \mu_1))$ где $n = \rho/M$ – концентрация частиц в жидкой фазе. Это выражение не отражает зависимости критического размера зародыша от температуры переохлаждения $\Delta T = T_C - T$, где $T_C = T_{пл}$.

Распишем разность химических потенциалов как

$$\begin{aligned}\mu_2 - \mu_1 &= \frac{1}{N}[(U_2 - TS_2 + pV) - (U_1 - TS_1 + pV)] = \\ &= q - \frac{qT}{T_C} = \frac{q\Delta T}{T_C} = \frac{q(T_C - T)}{T_C},\end{aligned}$$

где $q = Q/N = U_2 - U_1 = T(s_2 - s_1)$ – удельная теплота перехода (в данном случае кристаллизации). Подставляя полученное выражение в формулу критического радиуса, будем иметь $R_C = \frac{2\alpha T_C}{nq(T_C - T)} =$

$$= \frac{2\alpha T_{пл} M}{\rho q \Delta T}.$$

Подставив численные данные, найдем $R_C = 4,18 \cdot 10^{-6}$ см.

ГЛАВА 2

МАГНЕТИКИ. МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ

Магнетиками называют вещества, которые обладают магнитными свойствами, т. е. изменяют свои характеристики под действием магнитного поля и сами влияют на магнитное поле. Любое вещество непременно является магнетиком какого-либо типа. Магнитные свойства вещества обусловлены индивидуальными и кооперативными магнитными свойствами составляющих его частиц. Основной макроскопической характеристикой магнитного состояния вещества является *намагниченность* $\mathbf{M}$, определяемая как векторная величина, равная *среднему магнитному моменту на единицу объема* вещества:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \overline{\sum_i \mathcal{M}_i}, \quad (2.1)$$

в правой части стоит сумма магнитных моментов $\mathcal{M}_i$ всех i -х частиц вещества в объеме V . Горизонтальной чертой обозначена операция квантово-статистического усреднения. *Вектор магнитной индукции* $\mathbf{B}$ в веществе зависит от намагниченности и равен

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.2)$$

где $\mathbf{H} = \mathbf{B}_0 / \mu_0$ – *вектор напряженности магнитного поля*, который определяется внешними источниками магнитного поля и не зависит от вещества (среды); $\mathbf{B}_0$ – значение вектора магнитной индукции, которое было бы в данной точке пространства в отсутствие вещества (в вакууме) при заданных внешних источниках магнитного поля, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума).

С понятием *магнитного момента* (*магнитного дипольного момента*) мы впервые встречаемся при рассмотрении плоского замкнутого контура (витка) с током I : его магнитный момент $\mathcal{M}$ равен произведению силы тока на площадь S , ограниченную контуром, и на вектор нормали $\mathbf{n}$, ориентированный по правилу правого винта относительно направления тока $\mathcal{M} = IS\mathbf{n}$, что можно представить поверхностным интегралом

$$\mathcal{M} = I \int_S \mathbf{n} dS = I \int_S d\mathbf{S}. \quad (2.3)$$

Магнитный момент произвольного замкнутого контура L с линейным током I равен

$$\mathcal{M} = \frac{I}{2} \oint_L [\mathbf{r}' \times d\mathbf{l}']. \quad (2.4)$$

где $\mathbf{r}'$ – радиус-вектор элемента длины $d\mathbf{l}'$ контура, поскольку $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS = [\mathbf{r}' \times d\mathbf{l}']/2$ есть построенный на векторах $\mathbf{r}'$ и $d\mathbf{l}'$ треугольный векторный элемент площади с нормалью $\mathbf{n}$; S – произвольная поверхность, натянутая на контур L с током I (рис. 2.1).

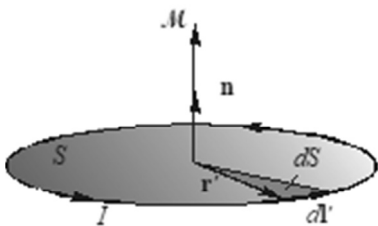


Рис. 2.1. Магнитный момент витка с током

При переходе к системе с объемным током плотности $\mathbf{j}$ в предыдущей формуле следует произвести замену $I d\mathbf{l} \Rightarrow \mathbf{j} dV$ и заменить контурный интеграл объемным интегралом: величина

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2} \int_V [\mathbf{r}' \times \mathbf{j}(\mathbf{r}')] dV' \quad (2.5)$$

называется *магнитным моментом системы объемных токов*. Если можно

считать, что магнитный момент создается токами точечных зарядов e_i , которые совершают *стационарные* (обычно вращательные) движения с мгновенными значениями радиусов-векторов $\mathbf{r}_i$ и скоростей $\mathbf{v}_i$, то формальная подстановка в (2.5) выражения $\mathbf{j}(\mathbf{r}') = \sum_i e_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)$ дает *магнитный момент системы точечных зарядов*

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2} \sum_i e_i [\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i] \equiv \sum_i \mathcal{M}_i, \quad (2.6)$$

а величину

$$\mathcal{M}_i = \frac{1}{2} e_i [\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i] \quad (2.7)$$

можно назвать *классическим магнитным моментом* i -й частицы. В рассматриваемом нами *стационарном* случае магнитный момент частицы $\mathcal{M}_i$ в среднем от времени не зависит. Во многих важных системах это есть следствие закона сохранения *момента импульса частицы* $\mathbf{l}_i = m_i [\mathbf{r}_i(t) \times \mathbf{v}_i(t)] = \text{const}(t)$, где m_i – масса частицы. Так бывает при движении заряженных частиц в силовом поле, обладающем центральной симметрией (электрон в поле атомного ядра) или цилиндрической симметрией (электрон в однородном магнитном поле). Коэффициент пропорциональности γ между *магнитным моментом* $\mathcal{M}$ системы (частицы) и ее *моментом импульса* $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ называется *магнитомеханическим (гиромангнитным) коэффициентом* (или *отношением*)

$$\mathcal{M} = \gamma \mathbf{L}. \quad (2.8)$$

Для частицы i -го сорта $\mathcal{M}_i = \gamma_i \mathbf{l}_i$ этот коэффициент равен $\gamma_i = e_i / 2m_i$.

Еще в 1820 году А.М. Ампер высказал гипотезу о том, что намагниченность вещества определяется упорядочением ориентации кольцевых электрических токов, образованных заряженными микрочастицами, входящими в состав вещества (так называемых молекулярных токов). Каждый микроскопический кольцевой ток обладает магнитным моментом, как виток с током, он подобен маленькому магниту, сумма магнитных моментов таких токов и определяет намагниченность. Современные качественные представления о намагничивании вещества в главном не противоречат этой картине, но микроскопические и макроскопические детали, а тем более количественные оценки для разных веществ потребовали очень существенных теоретических уточнений. Намагничивание и магнитное упорядочение вещества невозможно объяснить без квантовых представлений.

Движение микроскопических частиц описывается законами квантовой механики. Поскольку магнитный момент микрочастицы $\mathcal{M}_i$

пропорционален ее моменту импульса I_i , образование магнитного момента и намагничивание вещества в реальности непременно являются результатом квантования финитного (вращательного или близкого к вращательному) движения микрочастиц. В стационарных квантовых состояниях вращательного орбитального движения частицы *проекция ее момента импульса I на некоторую ось z* (обычно выделяемую внешним магнитным полем или кристаллическим полем) равна

$$I_z = m_z \hbar, \quad (2.9)$$

где $m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – целое (*магнитное*) *квантовое число*, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; это явление называют *пространственным квантованием орбитального момента*. При движении по орбите *в центральном поле* $|m_z| \leq l$, где целое число l связано с собственным значением скалярного квадрата вектора момента импульса

$$I^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad (2.10)$$

т. е. при фиксированном l величины m_z (и I_z) могут принимать конечное число $2l+1$ значений: $m_z = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Для электрона на орбите атома в кулоновском поле точечного заряда ядра $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, где n – целое (*главное*) *квантовое число*, определяющее энергию электрона. При вращательном движении с фиксированной энергией *в поле аксиальной симметрии* (например, для электрона на уровнях Ландау в однородном магнитном поле) магнитное квантовое число m_z может принимать бесконечный ряд значений, в этом случае I^2 не сохраняется и не является квантовым числом. Таким образом, для квантовой частицы проекции I_i и M_i , их абсолютные или средние значения равны постоянной Планка $\hbar$, умноженной на некоторое, обычно небольшое, число. Более того, разные проекции этих векторов одновременно неизмеримы.

Кроме *орбитальных момента импульса и магнитного момента*, всякая микрочастица обладает также пропорциональным $\hbar$ собственным – *спиновым моментом импульса и магнитным моментом* с похожими свойствами. Проекция спина частицы s_z может принимать зна-

чения, равные постоянной Планка $\hbar$, умноженной на целое (бозе-частица) или полуцелое (ферми-частица) число, причем $|s_z| \leq s$ и положительное спиновое число s связано со скалярным квадратом вектора спина равенством $s^2 = s(s+1)\hbar^2$. Спин электрона равен $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$.

Для системы, образованной совокупностью таких частиц, все эти моменты суммируются по определенным квантовым правилам. В итоге средний суммарный магнитный момент $\mathcal{M}$ любого тела оказывается пропорциональным $\hbar$, причем в соответствии с магнитомеханическим отношением $\mathcal{M}_i = \gamma_i \mathbf{l}_i$ квант орбитального магнитного момента и намагниченности равен умноженному на $\hbar$ магнитомеханическому отношению $\gamma_i = e_i/2m_i$, такая величина называется *магнетоном*. *Квант электронного магнитного момента* называют *магнетоном Бора*:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,274\,015 \cdot 10^{-24} \text{ ДжТл}^{-1}, \quad (2.11)$$

где e – элементарный электрический заряд; m – масса электрона, так что в одноэлектронном состоянии *проекция орбитального магнитного момента* может принимать значения $\mathcal{M}_{iz} = m_z \mu_B$ (*пространственное квантование магнитного момента*). При этом для чисто *спинового момента импульса* у электрона магнитомеханическое отношение по сравнению с орбитальным в 2 раза больше: $\gamma_s = e/m = 2\mu_B/\hbar$ и проекция одноэлектронного *спинового магнитного момента* равна $\mathcal{M}_{si z} = \gamma_s s_z = \pm \mu_B$. *Квант ядерного магнитного момента* называют *ядерным магнетоном*:

$$\mu_Y = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,050\,787 \cdot 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}, \quad (2.12)$$

где m_p – масса протона. Видно, что отношение $\mu_Y/\mu_B = m/m_p = 5,49 \cdot 10^{-4} \approx 1/1836 \ll 1$ очень мало, поэтому ядерный вклад в намагниченность вещества обычно очень мал, и им можно пренебречь по

сравнению с электронным вкладом, при этом существует ряд специфических явлений (например ядерный магнитный резонанс), в которых основную роль играет именно ядерный магнетизм. Отметим еще, что магнитным моментом могут обладать и электрически нейтральные частицы, что свидетельствует об их сложной внутренней структуре. Например, магнитный момент атома равен сумме орбитальных и спиновых магнитных моментов отрицательно заряженных электронов на орбиталях и положительно заряженного ядра; отличен от нуля и магнитный момент нейтрона.

Если суммарный момент импульса (орбитальный и/или спиновый) системы значительно превосходит квант своего изменения $\hbar$, то такой момент импульса и соответствующий ему магнитный момент (в этом случае он значительно больше магнетона Бора) можно рассматривать как классические (формально устремляя $\hbar$ к нулю), а не квантовые величины, которые подчиняются соотношениям классической механики и электродинамики – в классической электродинамике намагниченность вещества $\mathbf{M}$ рассматривается как классическая величина. Однако в атомах обычно нельзя возбудить такой большой момент импульса электронов, чтобы описывать его как классический. Для электронов, связанных в атомах и молекулах, следует использовать квантово-механические выражения. При этом главную роль играет пространственное квантование орбитального и спинowego движения, т. е. дискретность квантовых собственных состояний с определенными значениями энергии и проекций магнитного момента. Отсюда следует принципиальная необходимость применять для усреднения *квантовое статистическое распределение Гиббса*

$$\overline{\mathcal{M}_i} = \frac{1}{Z_{\text{сум}}} \sum_n e^{-\frac{\mathcal{E}_n\{\mathbf{H}, \mathbf{E}\}}{k_B T}} \left\langle n \left| \sum_i \mathcal{M}_i \{\mathbf{H}, \mathbf{E}\} \right| n \right\rangle \quad (2.13)$$

и *статистическую сумму* по дискретным квантовым состояниям системы n в объеме V при температуре T

$$Z_{\text{сум}} = \sum_n e^{-\frac{\mathcal{E}_n\{\mathbf{H}, \mathbf{E}\}}{k_B T}}, \quad (2.14)$$

где $\mathcal{E}_n\{\mathbf{H}, \mathbf{E}\}$ – энергия n -го стационарного состояния системы в магнитном $\mathbf{H}$ и/или электрическом $\mathbf{E}$ поле, угловыми скобками обозначено квантово-механическое среднее по состоянию n .

Результаты такого усреднения кардинально отличаются от результатов применения *классического распределения Гиббса*

$$\overline{\mathcal{M}_i} = \frac{1}{Z_{\text{инт}}} \int e^{-\frac{\mathcal{E}\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{H}, \mathbf{E}\}}{k_B T}} \left(\sum_i \mathcal{M}_i\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{H}, \mathbf{E}\} \right) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (2.15)$$

и *статистического интеграла*

$$Z_{\text{инт}} = \int e^{-\frac{\mathcal{E}\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{H}, \mathbf{E}\}}{k_B T}} d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (2.16)$$

где $\mathcal{E}\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{H}, \mathbf{E}\}$ – энергия системы в магнитном $\mathbf{H}$ и/или электрическом $\mathbf{E}$ поле при заданной конфигурации всех координат и импульсов частиц $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$. В рамках классической статистической физики и электродинамики справедлива так называемая *теорема Бора–Ван-Лёвен*, согласно которой в состоянии термодинамического равновесия строго *равны нулю* средний магнитный момент (т. е. интеграл (2.15)) и намагниченность любого тела, рассматриваемого как совокупность элементарных электрических зарядов, движущихся по законам классической механики в постоянном магнитном или электрическом поле. Доказательство сводится к тому, что при усреднении магнитного момента с помощью классического распределения Гиббса зависимость от магнитного поля всегда может быть исключена простой заменой импульсных переменных, по которым производится интегрирование в бесконечных пределах, а значит, такое поле не может индуцировать классический магнитный момент. Из *теоремы Бора–Ван-Лёвен* следует принципиальная *невозможность классического объяснения макроскопических магнитных свойств вещества*. Для объяснения этих свойств мы всегда должны, хотя бы на микроскопическом уровне, привлекать представления о квантовании любого финитного движения микрочастиц, т. е. движения, происходящего в ограниченной области пространства, прежде всего представления о строении атома с орбиталями определенной формы и размера, характеризующимися дискретными

уровнями энергии, моментами импульса и спинами электронов. В квантовой статистике благодаря дискретности микросостояний средний магнитный момент системы (т. е. сумма (2.13)) может быть не равен нулю. Таким образом, намагничивание – это квантовое явление, которое невозможно в рамках классических статистической физики и электродинамики, а наблюдаемая макроскопическая намагниченность всегда имеет квантовую природу.

При включении внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ это поле действует на входящие в состав вещества свободные или связанные в атомах и ионах заряженные частицы, изменяя их движение и ориентацию спиновых и орбитальных моментов. В результате изменяется вектор намагниченности вещества, т. е. намагниченность является функцией вектора напряженности магнитного поля $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$. Если магнитное поле достаточно слабое, то эту функцию можно разложить в ряд, ограничиваясь линейными членами; в анизотропной (кристаллической) среде будем иметь

$$M_i = M_{0i} + \sum_j \chi_{ij} \cdot H_j, \quad (2.17)$$

где индексы $i, j = 1, 2, 3$ нумеруют проекции векторов на кристалло-

графические оси, $\chi_{ij} = \left(\frac{\partial M_i}{\partial H_j} \right)_{\mathbf{H} \rightarrow 0}$ – компоненты *тензора магнитной*

восприимчивости; M_{0i} – компоненты не зависящего от $\mathbf{H}$ *вектора спонтанной намагниченности* $\mathbf{M}_0$, который может быть не равен нулю в некоторых *магнитоупорядоченных средах*.

В изотропных средах *магнитная восприимчивость* $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{\mathbf{H} \rightarrow 0}$ является *скалярной величиной* и для веществ без спонтанного намагничивания имеет место равенство

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.18)$$

в таких веществах выполняется электродинамическое материальное соотношение

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (2.19)$$

где μ – *магнитная проницаемость* вещества; подставляя (2.18) в (2.2) и сравнивая с (2.19), получаем $\mu = 1 + \chi$, в вакууме $\chi = 0$, $\mu = 1$.

Безразмерная магнитная восприимчивость χ относится к единице объема. В справочной литературе часто приводят удельную магнитную восприимчивость χ_ρ (имеющую размерность $\text{м}^3/\text{кг}$) и молярную магнитную восприимчивость χ_M (имеющую размерность $\text{м}^3/\text{моль}$). Эти величины связаны между собой формулами

$$\chi_\rho = \frac{\chi}{\rho}, \quad \chi_M = \chi_\rho M = M \chi / \rho, \quad (2.20)$$

где ρ – плотность вещества; M – молярная масса.

Намагниченность конденсированных тел существенно зависит не только от внешнего магнитного поля, но и от химического состава и типа кристаллической структуры тела, а также от температуры. Во многих магнетиках зависимость $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$ сильно нелинейная, поэтому разложения типа (2.17)–(2.19) имеют весьма ограниченную область применимости.

Классификация магнетиков

Магнитонеупорядоченные вещества – это такие вещества, у которых *магнитные моменты* атомов, ионов или свободных электронов без внешнего магнитного поля *ориентированы хаотично* либо вообще *отсутствуют* и намагниченность равна нулю. При включении внешнего магнитного поля в таких веществах возникают два основных эффекта: *диамагнитный* и *парамагнитный*.

Диамагнитный эффект заключается в том, что в процессе включения магнитного поля $\mathbf{H}$ или при внесении некоторого тела в это поле в соответствии с законом электромагнитной индукции Фарадея и правилом Ленца магнитное поле вызывает появление в объеме и на поверхности тела дополнительных вихревых электрических токов $\mathbf{j}$ такого направления, что создаваемое вихревыми токами магнитное поле препятствует изменению магнитных потоков через эффективные площади, охватываемые этими токами, поэтому магнитные моменты таких токов (и их суммарный магнитный момент $\mathbf{M}$) *направлены в*

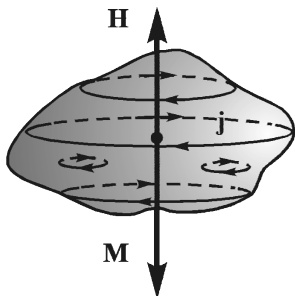


Рис. 2.2. Диамагнитные вихревые токи и диамагнитный момент тела во внешнем магнитном поле

сторону, противоположную внешнему магнитному полю (рис. 2.2). Если нет диссипации энергии (что имеет место, например, для микроскопических токов в атомных масштабах или для макроскопических токов в сверхпроводниках), то диамагнитные токи и их суммарный магнитный момент $\mathbf{M}$ не затухают и после того как магнитное поле перестает изменяться, достигая постоянного значения.

Ориентационный парамагнитный эффект (парамагнетизм Ланжевена атомов и ионов, спиновый парамагнетизм Паули) заключается в том, что спиновые и/или орбитальные магнитные моменты $\mathcal{M}_i$ любых частиц (изображены маленькими стрелками на рис. 2.3), доменов и тел (магниты) ориентируются внешним магнитным полем $\mathbf{H}$ преимущественно вдоль этого поля, что понижает потенциальную энергию магнитного момента $U_{\mathcal{M}_i} = -\mathcal{M}_i \mathbf{B} = -\mu_0 |\mathcal{M}_i| H \cos \theta$ до минимального значения, когда угол между векторами $\mathcal{M}_i$ и $\mathbf{H}$ равен нулю $\theta = 0$. На рис. 2.3, а изображено состояние парамагнитного тела в отсутствие магнитного поля и намагниченности $\mathbf{H} = 0, \mathbf{M} = 0$ (магнитные моменты микрочастиц ориентированы хаотично), а на рис. 2.3, б – намагниченное состояние того же тела в ненулевом магнитном поле $\mathbf{H} \neq 0, \mathbf{M} \neq 0$ (магнитные моменты микрочастиц ориентированы преимущественно вдоль поля).

Кроме того, в сильном магнитном поле может возникнуть *поляризационный парамагнитный эффект* (парамагнетизм Ван-Флека), когда магнитное поле способно сильно деформировать электронную оболочку атома или иона и индуцировать магнитный момент, направленный вдоль поля.

В зависимости от конкретной физико-химической структуры в веществе может преобладать тот или иной из этих эффектов.

Диамагнетиками называются вещества с преобладанием диамагнитного эффекта, во внешнем магнитном поле они намагничиваются против поля и имеют отрицательную магнитную восприимчивость

$\chi < 0$. *Парамагнетиками* называют вещества с преобладанием парамагнитного эффекта, во внешнем магнитном поле они намагничиваются вдоль поля и имеют положительную магнитную восприимчивость $\chi > 0$. Если внешнее магнитное поле неоднородно, то парамагнетики вытягиваются в ту область пространства, где поле сильнее, а диамагнетики выталкиваются из такой области.

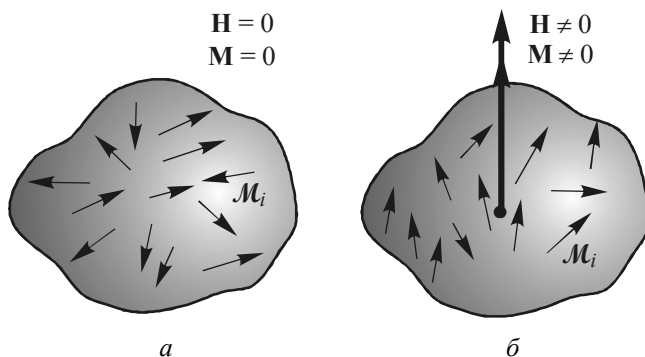


Рис. 2.3 Парамагнитное тело в отсутствие магнитного поля и намагниченности (а); намагниченное состояние того же тела в ненулевом магнитном поле (б)

Магнитоупорядоченные вещества. При охлаждении ниже определенной температуры в отсутствие внешнего магнитного поля некоторые парамагнетики переходят в термодинамическую фазу со *спонтанным магнитным порядком* в ориентации и геометрическом расположении магнитных моментов микрочастиц (переходят в *магнитоупорядоченное состояние*). Тип такого состояния определяется прежде всего величиной и знаком энергии специфического квантового обменного взаимодействия электронов на внешних валентных оболочках атомов и ионов. Природу этого взаимодействия мы обсудим ниже. В кристаллах магнитное упорядочение любого типа часто сопровождается образованием доменной структуры — областей с однородным спонтанным магнитным порядком, определенным образом повернутых или сдвинутых относительно друг друга. При включении внешнего магнитного поля из-за инерционной реакции доменной структуры и гистерезисных явлений зависимость намагниченности макроскопиче-

ских магнитоупорядоченных веществ от напряженности поля, как правило, описывается нелинейной и часто неоднозначной функцией $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$. В этом случае нельзя ограничиться линейными членами разложений (2.17)–(2.19). Тем не менее в инженерно-технических расчетах часто используют выражения вида (2.17)–(2.19), считая, что коэффициенты $\chi = \chi(\mathbf{H})$ и $\mu = \mu(\mathbf{H})$ являются не константами, а функциями напряженности магнитного поля, определяемыми из экспериментальных данных.

Перечислим основные типы магнитного порядка.

В *ферромагнитном* состоянии магнитные моменты частиц (обычно это полные спиновые магнитные моменты парамагнитных атомов в кристаллической решетке) самопроизвольно выстраиваются параллельно друг другу, в результате макроскопические области вещества,

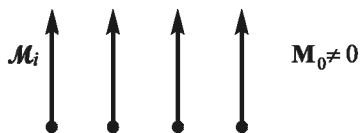


Рис. 2.4. Ориентация атомных магнитных моментов в ферромагнетике

называемые доменами, обладают отличной от нуля спонтанной намагниченностью $\mathbf{M}_0$. На рис. 2.4 стрелки изображают взаимно параллельные магнитные моменты атомов $\mathcal{M}_i$ одно-

доменного ферромагнитного кристалла при температуре абсолютного нуля $T = 0$. С ростом температуры T происходит постепенная разориентация магнитных моментов $\mathcal{M}_i$ и при

температуре T_C , называемой *температурой Кюри*, ориентация магнитных моментов $\mathcal{M}_i$ становится полностью хаотичной, происходит

термодинамический фазовый переход из ферромагнитной в парамагнитную фазу, при $T > T_C$ вещество находится в парамагнитном состоянии. В ферромагнетике параметром порядка является вектор намаг-

ниченности (2.1) $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \overline{\mathcal{M}_i}$, зависящий от температуры и

напряженности внешнего магнитного поля $\mathbf{M} = \mathbf{M}(T, \mathbf{H})$.

В *антиферромагнитном* состоянии при $T = 0$ магнитные моменты $\mathcal{M}_i$ и $\mathcal{M}_j$ частиц внутри каждой элементарной ячейки кристалла направлены так, что полностью (или почти полностью) компенсируют

друг друга. Чаще всего они выстраиваются антипараллельно друг другу (*коллинеарный антиферромагнетизм*) (рис. 2.5), в этом случае говорят, что две намагниченные навстречу *магнитные подрешетки* вставлены одна в другую, в отсутствие магнитного поля любые макроскопические области вещества обладают нулевой спонтанной намагниченностью $\mathbf{M}_0 = 0$. В результате нагревания антиферромагнетик испытывает фазовый переход в парамагнитное состояние при температуре T_N , которую называют *температурой Нееля*. В двухподрешеточных антиферромагнетиках вводят два



Рис. 2.5. Ориентация атомных магнитных моментов в коллинеарном антиферромагнетике

параметра порядка: *вектор полной намагниченности* $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ и *вектор антиферромагнетизма* $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$, соответственно равные сумме и разности векторов намагниченностей магнитных подрешеток

$$\mathbf{M}_1 = \frac{1}{V} \overline{\sum_i \mathcal{M}_i} \text{ и } \mathbf{M}_2 = \frac{1}{V} \overline{\sum_j \mathcal{M}_j}, \text{ которые тоже можно рассматривать в}$$

качестве параметров порядка.

В *ферромагнитном* состоянии магнитный порядок имеет такую же структуру, как и в антиферромагнитном, т. е. магнитные моменты ионов $\mathcal{M}_i$ и $\mathcal{M}_j$ внутри элементарных

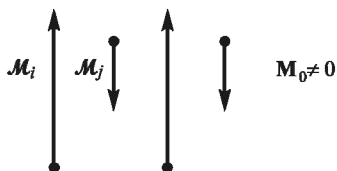


Рис. 2.6. Ориентация атомных магнитных моментов в ферримагнетике

ячеек направлены взаимно противоположно, но в каждой ячейке в сумме они не равны нулю (рис. 2.6). В этом состоянии вещество обладает отличной от нуля спонтанной намагниченностью $\mathbf{M}_0$. *Ферримагнетики (ферриты)* иногда называют *нескомпенсированными антиферромагнетиками*.

Существуют также более сложные магнитные упорядоченные структуры. К ним относятся различные *неколлинеарные антиферромагнетики*, в которых углы между магнитными моментами соседних ионов не равны 180° . К таким структурам относятся: 1) *антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом* (если магнитные моменты подрешеток повернуты на некоторый малый угол, то полной

компенсации не происходит и появляется малый магнитный момент (рис. 2.7, а)); 2) различные *геликоидальные (спиральные)* магнитные структуры, когда магнитные моменты ионов в соседних атомных плоскостях кристалла повернуты на определенный угол относительно друг друга (с соответствующими стандартными обозначениями они изображены на рис. 2.7, б, на котором стрелки показывают величину и ориентацию магнитных моментов отдельных ионов M_i вдоль определенных кристаллографических осей, в частности SS – *простая спираль*, FS – *ферромагнитная (коническая) спираль*, $\tilde{SS}$ – *скошенная спираль*); 3) *продольная волна спиновой плотности LSW*, *поперечная волна спиновой плотности TSW* (рис. 2.7, в) и их комбинации. Периоды повторения в пространстве (шаги) таких структур (называемых еще *модулированными структурами*) могут быть соизмеримы либо несоизмеримы и даже достаточно велики (*длиннопериодические структуры*) по сравнению с периодами кристаллических решеток.

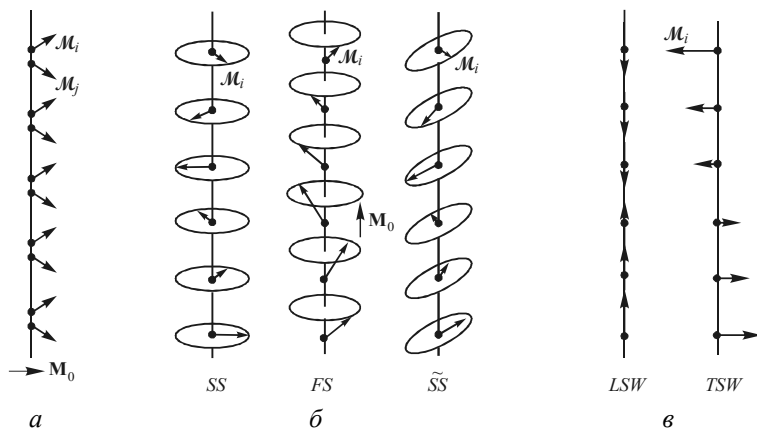


Рис. 2.7. Ориентация атомных магнитных моментов в неколлинеарных магнитоупорядоченных структурах:

а – антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом; б – простая спираль SS , ферромагнитная спираль FS , скошенная спираль $\tilde{SS}$; в – продольная волна спиновой плотности LSW , поперечная волна спиновой плотности TSW

Равновесные магнитоупорядоченные состояния обычно реализуются в кристаллах. Однако существуют и аморфные магнетики, для

которых характерно наличие сильных корреляций в ориентации спинов разных атомов из-за обменного взаимодействия (т. е. наличие ближнего магнитного порядка) в сочетании с аморфной атомной структурой вещества.

Так, в *спиновых стеклах* реализуется метастабильное магнитное состояние с «замороженным» хаотическим распределением ориентаций спиновых магнитных моментов и нулевой намагниченностью (*сперомагнетизм*) при наличии конкурирующих обменных взаимодействий между разными атомами, характеризуемых обменными интегралами разного знака. На фоне атомного беспорядка в аморфных магнетиках иногда может возникать преимущественно ферромагнитная ориентация спинов (*асперомагнетики*) или ферримагнитная ориентация (*сперимагнетики*).

Образуя в разных жидкостях коллоидные растворы мелкодисперсных ферро- или ферримагнитных однодоменных твердых частиц субмикронного размера, можно создавать *магнитные жидкости*, обладающие свойством текучести.

Диамагнетизм

Диамагнитный момент направлен против внешнего магнитного поля. Он создается незатухающими вихревыми токами, которые возбуждаются в веществе при включении магнитного поля из-за электромагнитной индукции. Диамагнетизм присущ всем веществам, но часто он перекрывается более сильным пара- или ферромагнетизмом и составляет небольшую часть суммарной намагниченности. *Диамагнетиками* называют вещества, в которых диамагнетизм преобладает, потому что в этих веществах в отсутствие магнитного поля магнитные моменты атомов и ионов скомпенсированы благодаря соответствующему строению электронных оболочек. Диамагнетиками являются инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и соединения, содержащие атомы и ионы с полностью заполненными внешними оболочками (например, H₂O, CO₂, NaCl, Al₂O₃,...), некоторые нормальные металлы, полупроводники и полуметаллы (Cu, Ag, Au, Be, Zn, Pb, Hg, Te, Si, Ge, Bi, C,...) и все сверхпроводники, а также многие органические соединения. Абсолютная величина диамагнитной восприимчивости χ_D обычно

очень мала: $\sim 10^{-10} \dots 10^{-7}$ у газов при нормальных условиях и $\sim 10^{-6} \dots 10^{-4}$ у конденсированных веществ. Однако у сверхпроводников $\chi_D = -1$ (*идеальный диамагнетизм*).

Механизмы намагниченности и величины восприимчивости диамагнетиков различаются в соответствии с природой *вихревых диамагнитных токов*: 1) токов, которые можно интерпретировать как *прецессию орбит электронов* в атомах и молекулах, 2) диамагнитных токов *свободных электронов* проводимости в нормальных металлах и полупроводниках, 3) круговых токов электронов и ионов *в плазме*, 4) бездиссипативных токов, текущих по поверхности *сверхпроводников*. Описание каждого из этих токов требует привлечения квантовых представлений. Рассмотрим эти случаи более подробно.

1. Орбитальный диамагнетизм. П. Ланжевен в 1905 году объяснил *орбитальный диамагнетизм*, пользуясь квазиклассическими представлениями о прецессии электронных атомных орбит во внешнем магнитном поле. В отсутствие магнитного поля электроны, находясь на атомных орбиталях, обращаются вокруг ядра с высокими частотами $\omega_{орб}$. При включении внешнего магнитного поля $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ (считаем, что атом находится в вакууме) это поле воздействует на движущиеся электроны силой Лоренца. Если магнитное поле достаточно слабое, то результат *усредненного* действия силы Лоренца можно представлять себе как *ларморовскую прецессию* всех электронных орбит (рис. 2.8, а), т. е. сравнительно медленное по сравнению с угловыми скоростями электронов на орбитах $\omega_{орб}$ равномерное вращение плоскостей и осей всех орбит вокруг направления магнитного поля с угловой скоростью

$$\omega_L = -\frac{e\mathbf{B}}{2m} = -\mu_0 \frac{e\mathbf{H}}{2m}, \quad (2.21)$$

где e – заряд; m – масса электрона. Величина $\omega_L = |\omega_L| = |eB|/2m = \mu_0 |eH|/2m$ называется *частотой прецессии Лармора*. Действительно, в соответствии с (2.8) любой электрон со средним орбитальным моментом импульса $\mathbf{L}$ обладает средним магнитным моментом $\mathcal{M} = \gamma \mathbf{L}$, где $\gamma = e/2m$, и в главном приближении действие магнитного

поля на $\mathbf{L}$ описывается моментом силы, равным $[\mathcal{M}\mathbf{B}] = \gamma[\mathbf{L}\mathbf{B}] = [\boldsymbol{\omega}_L \mathbf{L}]$, и законом изменения момента импульса

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = [\boldsymbol{\omega}_L \mathbf{L}], \quad (2.22)$$

т. е. в слабом поле (пока $\omega_L \ll \omega_{\text{орб}}$) вектор $\mathbf{L}$, а с ним и вся орбита вращаются (*прецессируют*) с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}_L$.

У электрона $e < 0$ и вектор $\boldsymbol{\omega}_L$ параллелен вектору $\mathbf{H}$, поэтому можно сказать, что в результате прецессии орбит каждый электрон в атоме совершает вокруг направления поля дополнительно к орбитальному вращательное движение, эквивалентное движению по некоторой эффективной окружности радиуса r с линейной скоростью $\Delta\mathbf{v}$ по модулю, равной $|\Delta\mathbf{v}| = \omega_L r = \mu_0 |eH| r / 2m$, направление которой определяется правилом правого винта по отношению к вектору $\mathbf{H}$ (рис. 2.8, б). Дополнительный орбитальный электрический ток $\Delta I \sim e\Delta\mathbf{v}$ направлен противоположно $\Delta\mathbf{v}$: $\Delta I = e|\Delta\mathbf{v}| / 2\pi r = e\omega_L / 2\pi$, а создаваемый им дополнительный магнитный момент направлен противоположно вектору $\mathbf{H}$:

$$\mathcal{M} = |\Delta I| \cdot S \mathbf{n} = \frac{|e|\omega_L r^2}{2} \mathbf{n} = -\frac{|e|r^2}{2} \boldsymbol{\omega}_L = -\mu_0 \frac{e^2 r^2}{4m} \mathbf{H}, \quad (2.23)$$

где $S = \pi r^2$ – площадь эффективной окружности; $\mathbf{n}$ – единичный вектор нормали, ориентированный по правилу правого винта относительно направления тока.

Направим ось z вдоль $\mathbf{H}$ и усредним квадраты координат электрона в атоме, тогда $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$; если считать атом сферически симметричным, то средние значения квадратов координат равны $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \langle a^2 \rangle / 3$, поэтому

$$\overline{\mathcal{M}} = -\mu_0 \frac{e^2 \langle a^2 \rangle}{6m} \mathbf{H}, \quad (2.24)$$

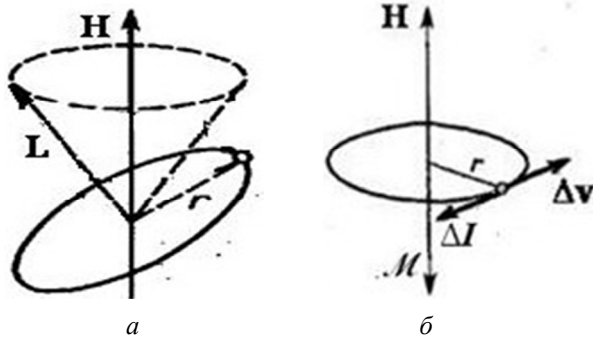


Рис. 2.8. Прецессия электронной орбиты во внешнем магнитном поле (а) и образование диамагнитного тока и магнитного момента (б)

где $\langle a^2 \rangle$ – среднее значение квадрата расстояния электрона от ядра. Если в атоме имеется Z электронов, то полный диамагнитный момент атома равен

$$\overline{\mathcal{M}_Z} = -\frac{\mu_0 e^2}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle a_i^2 \rangle \mathbf{H} = -\frac{\mu_0 Z e^2 \langle \rho^2 \rangle}{6m} \mathbf{H}, \quad (2.25)$$

где $\langle \rho^2 \rangle$ – среднее значение квадрата радиуса электронной оболочки, а вектор намагничивания $\mathbf{M}$ и отрицательная диамагнитная восприимчивость χ_D даются выражениями:

$$\mathbf{M} = -\frac{\mu_0 n Z e^2 \langle \rho^2 \rangle}{6m} \mathbf{H}, \quad \chi_D = -\frac{\mu_0 n Z e^2 \langle \rho^2 \rangle}{6m}, \quad (2.26)$$

где n – концентрация атомов. Из (2.26) следует, что диамагнитная восприимчивость возрастает пропорционально порядковому номеру элемента Z . Проведенные оценки имеют квазиклассический характер, но в своей основе содержат принципиально квантовые представления о существовании стационарных электронных орбиталей в атоме, находясь на которых электроны имеют вполне определенные средние расстояния от ядра. Включение внешнего магнитного поля индуцирует дополнительное вращательное движение всей электронной «атмосферы»

атома или иона как целое с угловой скоростью ω_L , что и создает диамагнитный момент. Более строгие квантово-механические расчеты в основном подтверждают справедливость простых формул (2.26).

2. **Диамагнетизм Ландау.** В 1930 году Л.Д. Ландау показал, что в металлах и полупроводниках свободные подвижные электроны проводимости (и дырки) тоже вносят вклад в полную диамагнитную восприимчивость. Этот вклад имеет чисто квантовую природу и связан с квантованием движения заряженных частиц в перпендикулярном к магнитному полю $\mathbf{H}$ направлении. Явление получило название *диамагнетизм Ландау*.

Как известно, с точки зрения классической механики частица массой m с зарядом e в однородном магнитном поле $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ (в вакууме) под действием силы Лоренца движется по спирали, навитой на силовую линию. Проекция этой траектории на перпендикулярную к $\mathbf{H}$ плоскость представляет собой окружность (*ларморовская окружность*), *ларморовского радиуса* $R_L = mv_{\perp} / |e|B$, которая периодически обходится частицей с *циклотронной частотой* $\omega_C = |e|B/m = \mu_0 |e|H/m$, $\omega_C = 2\omega_L$, где $v_{\perp}$ – перпендикулярная к $\mathbf{H}$ составляющая скорости $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ частицы, имеющей импульс $\mathbf{p}$. Поместим начало декартовой системы координат в центр ларморовской окружности и направим ось z вдоль магнитного поля, очевидно, что координаты частицы x и y изменяются периодически по закону гармонического осциллятора с частотой ω_C .

Л.Д. Ландау впервые решил аналогичную квантово-механическую задачу о движении заряженной частицы в однородном магнитном поле. Он установил, что стационарное уравнение Шрёдингера для частицы в магнитном поле *в декартовых координатах* допускает разделение переменных, его частные решения равны произведениям трех функций, описывающих плоскую волну с волновым числом $k_z = p_z/\hbar$, бегущую вдоль коллинеарной магнитному полю оси z , плоскую волну с волновым числом $k_x = p_x/\hbar$, бегущую вдоль одной из поперечных осей, например, x (p_z и p_x – компоненты обобщенного импульса частицы) и стоячую волну в направлении оси y , являющуюся решением уравнения Шрёдингера для гармонического осциллятора частоты ω_C .

Каждое из частных решений данного типа характеризуется тремя квантовыми числами: дискретным номером состояния эквивалентного гармонического осциллятора $n = 0, 1, 2, \dots$ и двумя составляющими импульса p_z и p_x , которые могут принимать непрерывное бесконечное множество значений. При этом энергия E стационарного состояния электрона в магнитном поле дается выражением

$$E = \hbar\omega_C \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m}, \quad (2.27)$$

где $\omega_C = \mu_0 |e| H / m$ – циклотронная частота; $p_z = \hbar k_z$ – проекция импульса электрона на направление магнитного поля; $n = 0, 1, 2, \dots$ – целое положительное квантовое число, т. е. $E = E(n, p_z = \hbar k_z)$. Первый член дает дискретные значения энергии финитного движения в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, их называют *уровнями Ландау*. Второй член описывает непрерывный спектр энергии инфинитного движения вдоль магнитного поля. Уровни энергии (2.27) не зависят от составляющей импульса p_x , которая может принимать любые значения, т. е. уровни бесконечно кратно вырождены по p_x .

Стационарное уравнение Шрёдингера для частицы в магнитном поле допускает разделение переменных и в *цилиндрических координатах*. При таком описании энергия электрона в стационарном состоянии дается тем же выражением (2.27), а частные решения также характеризуются тремя квантовыми числами: дискретными номером состояния эквивалентного гармонического осциллятора $n = 0, 1, 2, \dots$ и проекцией момента импульса на направление магнитного поля $l_z = m_z \hbar$, где m_z – целое (*магнитное*) квантовое число, принимающее значения $m_z = -\infty, \dots, -1, 0, +1, \dots, n-1, n$ для частиц с отрицательным зарядом (например, для электронов) и $m_z = -n, -n+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\infty$ – для частиц с положительным зарядом (от m_z энергия (2.27) не зависит, т. е. уровни энергии бесконечно кратно вырождены по проекции момента импульса), третьим квантовым числом является проекция импульса на направление магнитного поля p_z . Любое общее решение, описывающее реальное движение частицы в магнитном поле, дается волновым пакетом (линейной суперпозицией), который может

быть составлен из частных решений как в декартовых, так и в цилиндрических координатах.

Таким образом, в магнитном поле кардинально изменяется систематика квантовых состояний электронов. Уровни энергии поперечного к магнитному полю трехмерного движения свободного электрона стягиваются в уровни Ландау. Энергетический спектр электрона в магнитном поле (2.27) представляет собой набор параболических функций от $p_z = \hbar k_z$ (подуровни Ландау с номерами $n = 0, 1, 2, \dots$), описывающих энергию движения вдоль поля, сдвинутых относительно друг друга по энергии на величину $\hbar\omega_C$ (рис. 2.9, а), дно каждой параболы лежит на n -м уровне Ландау. В $\mathbf{k}$ -пространстве (или в импульсном пространстве $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$) электроны могут находиться только на цилиндрических поверхностях, радиусы которых $k_{\perp n} = p_{\perp n}/\hbar$ определяются из равенства $(\hbar k_{\perp n})^2/2m = \hbar\omega_C(n + 1/2)$, что дает $k_{\perp n} = \sqrt{2\hbar^{-1}\mu_0|e|H(n + 1/2)}$.

В термодинамическом равновесии идеальный газ электронов подчиняется *распределению Ферми–Дирака*

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}, \quad (2.28)$$

где $\bar{n}$ – среднее число электронов в квантовом состоянии с энергией E при температуре T . Выражение (2.28) называют «размытой» фермиевской ступенькой, которая при $T \rightarrow 0$ переходит в «неразмытую» фермиевскую ступеньку $\bar{n} = \begin{cases} 1, & E < E_F, \\ 0, & E > E_F. \end{cases}$ Граничная энергия Ферми E_F

отделяет при $T = 0$ К занятые состояния от незанятых. Свободные электроны имеют квадратичный по импульсу $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ закон дисперсии $E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ и при низких температурах $k_B T \ll E_F$ их энергия Ферми дается выражением $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \tilde{n})^{2/3}$ (здесь $\tilde{n}$ – концентрация

электронов, $k_F = (3\pi^2\tilde{n})^{1/3}$ – радиус сферы Ферми (рис. 2.9, б), которая является изоэнергетической поверхностью в $\mathbf{k}$ -пространстве, соответствующей энергии Ферми E_F , и отделяющей при $T = 0$ К занятые состояния от незанятых). *Электронный газ в магнитном поле* при низкой температуре $k_B T \ll E_F$ сильно статистически вырожден и занятыми являются только состояния, энергия которых (2.27) меньше энергии Ферми ($E_F \geq E$). Это означает, что при $T = 0$ К частично заполнено электронами только некоторое конечное число из нижних подуровней Ландау, что принято изображать на графиках зависимости $E = E(n, k_z)$ (рис. 2.9, а), где занятые состояния располагаются на частях парабол ниже горизонтальной линии, изображающей уровень Ферми, или на трехмерных рисунках изоэнергетических поверхностей в $\mathbf{k}$ -пространстве (рис. 2.9, б) – занятые состояния лежат на частях цилиндрических поверхностей, определяемых уравнением (2.27), внутри свободно-электронной сферы Ферми.

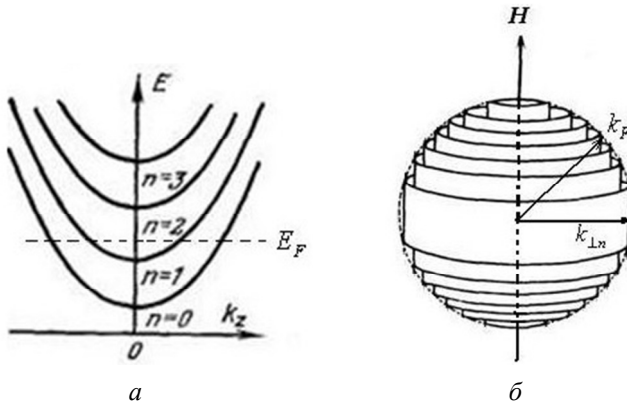


Рис. 2.9. Энергетический спектр электронов кристалла в магнитном поле (а) и разрешенные состояния электронов

проводимости в магнитном поле (б) (при исходном изотропном квадратичном законе дисперсии свободных электронов $E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$)

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

В реальных кристаллических проводниках квантование Ландау происходит в каждой энергетической зоне, при этом под $\mathbf{k}$ следует понимать *квазиволновой вектор* в обратном пространстве, а закон дисперсии $E = E(\mathbf{k})$ и поверхность Ферми имеют сложную форму. Для кристаллов, в которых уровень Ферми лежит вблизи дна или потолка разрешенной зоны и справедлив простейший изотропный квадратичный закон дисперсии $E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ (где m^* – эффективная масса электрона), в предыдущих формулах следует заменить массу свободного электрона m на эффективную массу m^* .

Учет квантования энергии электронов в магнитном поле позволил Ландау произвести вычисления выражений статистических сумм (2.13), (2.14) при $k_B T \ll E_F$. Оказалось, что вектор индуцированной намагнитченности направлен против магнитного поля и в достаточно слабом магнитном поле $\mu_B B = \mu_B \mu_0 H \ll k_B T$ линейно зависит от величины поля, при этом для системы электронов с квадратичным энергетическим спектром *диамагнитная восприимчивость Ландау* равна

$$\chi_{ДЛ} = -\frac{\mu_0 e^2}{12\pi m^*} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (2.29)$$

Обычно в металлах диамагнетизм Ландау перекрывается более сильным парамагнетизмом, однако в проводниках с аномально малыми значениями m^* (например в Bi и Sb) он может стать преобладающим.

В сильном магнитном поле и при очень низкой температуре $\mu_B B = \mu_B \mu_0 H \gg k_B T$ вектор индуцированной намагнитченности зависит от магнитного поля не по линейному закону, он содержит часть, которая периодически зависит от обратной напряженности магнитного поля $1/H$. Это явление называется *эффектом де Хааза–ван Альфена*. Периоды осцилляций намагнитченности связаны с экстремальными площадями $S_{\text{экстр}}$ поперечных сечений поверхности Ферми перпендикулярных напряженности магнитного поля: $\Delta(1/H) = 2\pi\mu_0 |e|/\hbar S_{\text{экстр}}$. Такую закономерность можно понять с помощью рис. 2.9, б: для свободного электрона $S_{\text{экстр}} = \pi k_F^2$, с увеличением H растет радиус

цилиндров Ландау и при $k_{\perp n} = k_F$ внешний из заполненных цилиндров выходит за пределы ферми-сферы, в результате чего периодически происходит изменение заселенности подуровней Ландау и диамагнитной намагниченности.

Отметим еще, что выражение энергии электрона (2.27) играет чрезвычайно важную роль при описании свойств тонких квантово-размерных полупроводниковых пленок и гетероструктур в магнитном поле.

3. Диамагнетизм плазмы. В классической плазме, помещенной в магнитное поле, свободные электроны и ионы движутся по винтовым траекториям и приобретают диамагнитные моменты. Однако в состоянии полного термодинамического равновесия в сосуде конечного объема суммарный магнитный момент плазмы равен нулю в соответствии с теоремой Бора–Ван Лёвен. Это происходит потому, что заряженные частицы, отражаясь от стенок сосуда, создают эффективный поверхностный ток в направлении, обратном винтовому току частиц, так что суммарные магнитные моменты вихревых объемных и поверхностных токов в точности взаимно компенсируются. В реальности состояние плазмы почти всегда не является термодинамически равновесным (в космосе, в ионосфере Земли и планет, в термоядерном реакторе при магнитном удержании и т. п.) и такая плазма проявляет диамагнитные свойства: она намагничивается против магнитного поля и выталкивается из области сильного поля.

4. Диамагнетизм сверхпроводников. Сверхпроводники по своей физической природе являются идеальными диамагнетиками (сверхдиамагнетиками) с магнитной восприимчивостью $\chi_D = -1$. Действительно, при переходе в сверхпроводящее состояние во внешнем магнитном поле напряженности $\mathbf{H}$ на поверхности сверхпроводника автоматически индуцируется бездиссипативный вихревой сверхток, который создает такой диамагнитный момент, что вектор магнитной индукции в объеме сверхпроводника становится равным нулю ($\mathbf{B} = 0$): магнитное поле выталкивается из сверхпроводника (*эффект Мейсснера*). В итоге в соответствии с (2.2) можно записать $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$, откуда $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, это можно интерпретировать как появление диамагнитной восприимчивости, равной максимально возможному значению $\chi_D = -1$. Здесь следует оговориться, что вектор $\mathbf{M}$ в данном случае не

есть вектор объемной намагниченности, т. е. плотности объемного магнитного момента, он равен полному магнитному моменту сверхпроводящего поверхностного тока, отнесенному к объему тела.

Обменное взаимодействие

Микрочастицы, из которых образовано вещество, подчиняются законам квантовой (волновой) механики, их физические свойства описываются *волновыми функциями*, которые являются непрерывными функциями координат и времени. Полезно качественно представлять себе эти частицы в виде *волновых «облаков»*, а не в виде материальных точек, несущих точечные заряды, или маленьких заряженных шариков и т. п. Частицы одного сорта являются *тождественными*, т. е. неразличимыми между собой, их волновые функции взаимно интерферируют. Взаимное влияние (взаимодействие) тождественных частиц может быть силовым и корреляционным. *Обменным взаимодействием* называется взаимное влияние тождественных квантовых частиц, связанное с перекрытием и интерференцией их волновых функций, проявляющееся в перераспределении плотности вероятности взаимного расположения этих частиц в пространстве, в возникновении согласованности (*корреляции*) их движения и в изменении энергии системы частиц. При этом частицы с целым спином (*бозе-частицы*) и частицы с полуцелым спином (*ферми-частицы*) ведут себя весьма по-разному. Первые могут находиться в одинаковых квантовых состояниях в любом количестве, волновая функция системы таких частиц должна быть симметричной, т. е. оставаться неизменной при взаимной перестановке характеристик любой пары частиц; они могут образовать *бозе-конденсат*, когда их макроскопическое количество оказывается в своем низшем (основном) энергетическом состоянии, обладая одинаковыми волновыми функциями, – возникает когерентность этих волновых функций, это явление объясняет свойства *сверхпроводников* и активных сред *квантовой электроники* (в частности *лазеров*). Вторые, напротив, подчиняются *принципу Паули*, который запрещает любым двум тождественным ферми-частицам находиться в одинаковых квантовых состояниях, волновая функция системы таких частиц должна быть антисимметричной, т. е. изменять знак при взаимной перестановке характеристик любой пары частиц. Обменное взаимодействие проявляется и в идеальных газах, когда силовым взаимо-

действием частиц можно пренебречь, определяя основное различие между вырожденными бозе- и ферми-газами – характер заселенности энергетических уровней (распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака) и величину суммарной кинетической энергии. Оно также существенно влияет на результат силового взаимодействия тождественных частиц, т. е. на энергию их взаимодействия.

Рассмотрим простейшую систему, состоящую из двух электронов, находящихся в заданном внешнем силовом поле, причем нам известны одноэлектронные стационарные волновые функции $\psi_n(\mathbf{r})$ в таком поле (индекс n обозначает набор квантовых чисел этого стационарного состояния), полученные в результате решения одноэлектронного уравнения Шрёдингера. Электроны обладают полуцелым спином $s = |s_z| = \hbar/2$ и являются тождественными ферми-частицами. Волновая функция системы из двух электронов $\Psi_{\mathbf{rs}} = \Psi_{\mathbf{rs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2)$ зависит от их радиусов-векторов $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ и спинов $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ и должна быть антисимметричной относительно перестановки всех одночастичных характеристик (включая спиновые характеристики). При нерелятивистском движении частиц (пока их скорости малы по сравнению со скоростью света) волновая функция $\Psi_{\mathbf{rs}}$ равна произведению $\Psi_{\mathbf{rs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$ взаимно независимых нормированных на единицу функций от координат $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и от спинов $\Psi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$. Имея спины $\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{s}_2$ с абсолютными значениями (в единицах постоянной Планка $\hbar$) $s_1 = s_2 = 1/2$, но с разными возможными ориентациями, два электрона образуют суммарный спин $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$. Из антисимметричности $\Psi_{\mathbf{rs}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2)$ следует, что координатная часть волновой функции такой системы дается выражением

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \pm \psi_n(\mathbf{r}_2)\psi_m(\mathbf{r}_1) \}, \quad (2.30)$$

где $\psi_n(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона в квантовом состоянии n ; $\psi_m(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона в квантовом состоянии m . Знак «плюс» (т. е. $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ симметрична) берется, когда спины электронов

противоположно ориентированы (антипараллельны): $s_{1z} = -s_{2z} = \pm 1/2$ и спиновая волновая функция $\Psi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$ антисимметрична (*синглетное состояние* с суммарным спином $S = 0$, называемое *парасостоянием*). Знак «минус» (т. е. $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ антисимметрична) – когда спины электронов ориентированы одинаково (параллельны): $s_{1z} = s_{2z} = \pm 1/2$ и спиновая волновая функция $\Psi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$ симметрична (*триплетные состояния* с суммарным спином $S = 1$, называемые *ортосостояниями*, всего имеется три таких состояния, которые различаются проекциями суммарного спина $S_z = +1, S_z = 0, S_z = -1$). Нормировочная постоянная $1/\sqrt{2}$ следует из условия нормировки $\int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = 1$, если считать, что одноэлектронные волновые функции $\psi_n(\mathbf{r})$ тоже нормированы на единицу $\int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 1$ и для разных состояний $n \neq m$ взаимно ортогональны $\int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0$.

Квантовое среднее значение энергии кулоновского взаимодействия

$$U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.31)$$

двух электронов, заряды которых e , равно

$$\langle U \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (2.32)$$

После подстановки (2.30) и (2.31) в (2.32) имеем

$$\langle U \rangle = U_K \pm J_{об}, \quad (2.33)$$

$$U_K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (2.34)$$

$$J_{об} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_m^*(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (2.35)$$

Величина U_K , называемая *кулоновским интегралом*, имеет вполне «классический» смысл энергии электростатического взаимодействия объемных зарядов двух электронных «облаков» с плотностями заряда $e|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2$ (первый электрон находится в состоянии n) и $e|\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2$ (второй электрон находится в состоянии m), видно, что $U_K > 0$. Величина $J_{об}$, называемая *обменным интегралом*, имеет чисто квантовую интерференционную природу энергии *обменного взаимодействия* объемных зарядов с «плотностями» $e\psi_n^*(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1)$ и $e\psi_m^*(\mathbf{r}_2)\psi_n(\mathbf{r}_2)$ (каждый из электронов находится одновременно в обоих состояниях n и m , а термин «обменный» отражает перестановку («обмен») индексов состояний электронов в выражениях (2.30) и (2.35)). Величина $J_{об}$ может быть как положительной, так и отрицательной. Абсолютная величина обменного интеграла $J_{об}$ тем больше, чем больше степень взаимного *перекрывтия* одноэлектронных волновых функций разных состояний $\psi_n(\mathbf{r})$ и $\psi_m(\mathbf{r})$, т. е. взаимного *наложения* областей локализации электронов в этих состояниях, что можно представлять себе как перекрывтие электронных «облаков» n -го и m -го состояний.

Таким образом, полные средние энергии кулоновского взаимодействия пары электронов в синглетном состоянии $\langle U \rangle_s = U_K + J_{об}$ и в триплетных состояниях $\langle U \rangle_t = U_K - J_{об}$ различаются на $(\langle U \rangle_s - \langle U \rangle_t) = 2J_{об}$. Энергетически наиболее выгодно и поэтому реализуется такое из этих состояний, у которого меньше энергия, в зависимости от знака обменного интеграла и взаимной ориентации спинов взаимодействующих электронов. При $J_{об} < 0$ более выгодна антипараллельная ориентация спинов и $S = 0$, а при $J_{об} > 0$ – параллельная и $S = 1$, однако в последнем случае все три ориентации полного спина $S_z = +1$, $S_z = 0$, $S_z = -1$ равновероятны.

Формулы (2.33)–(2.35) находят непосредственное применение при расчете энергии межэлектронного взаимодействия в атоме гелия He (два электрона в кулоновском поле одного точечного заряда ядра иона He^{++}) и в молекуле водорода H_2 (два электрона в кулоновском поле двух разнесенных в пространстве точечных зарядов ионов H^+).

Обменный эффект зависимости средней энергии кулоновского взаимодействия электронов от взаимной ориентации их спинов определяет многие важные свойства вещества, в частности он объясняет многие свойства магнетиков.

1. Внутриатомное обменное взаимодействие электронов лежит в основе *правил Хунда* заполнения валентных электронных оболочек атомов и ионов в зависимости от суммарных спинового и орбитального моментов оболочки, что в итоге определяет величину магнитного момента атома или иона и его парамагнитные свойства.

2. Обменное взаимодействие электронов двух соседних атомов является физической причиной образования *ковалентной связи* этих атомов в молекулах (например, в H_2) – электроны ковалентной пары имеют противоположно ориентированный спин, а их отрицательный заряд в среднем локализован между положительными зарядами ядер связываемых атомов. Такая конфигурация с антипараллельными спинами пары валентных электронов имеет более низкую энергию, чем конфигурация с параллельными спинами, и обеспечивает устойчивость молекулы.

3. В *ферромагнетиках* межатомные обменные интегралы имеют такие знаки, при которых энергетически выгодно состояние с параллельными спинами и магнитными моментами атомов и ионов в кристаллической решетке, а в *антиферромагнетиках* и в *ферримагнетиках* – такие знаки, при которых выгодно состояние с антипараллельными спинами и магнитными моментами соседних атомов и ионов в решетке.

Обменный гамильтониан и обменная энергия

При теоретическом описании многих явлений, в которых проявляется обменное взаимодействие, широко используется то, что результат (2.33) можно записать непосредственно через спины s_1 и s_2 взаимодействующих электронов (П. Дирак, 1926). Действительно, так как собственное значение скалярного квадрата любого спина s равно $s^2 = s(s+1)$, то $s_1^2 = s_2^2 = 1/2(1/2+1) = 3/4$, поэтому квадрат полного спина $S = s_1 + s_2$ есть

$$S^2 = (s_1 + s_2)^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2s_1s_2 = 3/2 + 2s_1s_2, \quad (2.36)$$

с другой стороны, $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$, откуда следует, что собственное значение скалярного произведения $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ равно $-3/4$ для синглетного $S=0$ и $+1/4$ для триплетных ($S=1$) состояний. Следовательно, результаты (2.33) можно рассматривать как собственные значения оператора $\hat{H}'_S = U_0 + \hat{H}_S$, где

$$\hat{H}_S = -2J_{06} \mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 \quad (2.37)$$

называется *спиновым гамильтонианом обменного взаимодействия*, а константу $U_0 = (\langle U \rangle_s + 3\langle U \rangle_t)/4$, равную средней энергии всех четырех (синглетного и трех триплетных) спиновых состояний, обычно исключают, сдвигая начало отсчета энергии. Спиновый гамильтониан, как и операторы спинов $\mathbf{S}, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$, действует на спиновую часть волновой функции электронов $\Psi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$.

Квадратичное по спинам выражение (2.37) служит основанием для далеко идущих обобщений, широко применяемых в физике магнитных кристаллов. В первую очередь сюда относится *обменный спиновый гамильтониан Гейзенберга*

$$\hat{H}_\Gamma = -2 \sum_{i>j} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (2.38)$$

где $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ – векторы спинов парамагнитных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, нумеруемых индексами i, j ; $\mathbf{R}_{ij}$ – радиусы-векторы, соединяющие эти узлы; $J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})$ – *обменный интеграл*, характеризующий обменное взаимодействие электронов оболочек i -го и j -го ионов. Как и для спинового гамильтониана (2.37), собственные энергетические значения гамильтониана Гейзенберга (2.38) определяются собственными значениями квадрата $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$ и z -проекции S_z суммарного спина системы $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ (операторы $\hat{H}_\Gamma, \mathbf{S}^2$ и S_z имеют одни и те же собственные функции), т. е. *обменное взаимодействие не может изменить величины $\mathbf{S}^2$ и S_z* . При больших

значениях спинов в узлах спиновые операторы $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ приближенно можно рассматривать как классические векторы, тогда собственная энергия (2.38) будет равна

$$H_{\Gamma} = -2 \sum_{i>j} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) S_i S_j \cos \theta_{ij}, \quad (2.39)$$

где $S_i = |\mathbf{S}_i|$, $S_j = |\mathbf{S}_j|$, а θ_{ij} – угол между векторами $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$. Величины $J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})$ быстро убывают с расстоянием между ионами $|\mathbf{R}_{ij}|$, поэтому часто с достаточно высокой точностью в суммах (2.38) и (2.39) можно ограничиться учетом лишь ближайших соседей. Видно, что при $J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) > 0$ наименьшую энергию имеет ферромагнитное состояние с параллельными спинами ($\theta_{ij} = 0$), а при $J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) < 0$ – антиферромагнитное состояние с антипараллельными спинами ($\theta_{ij} = 180^\circ$).

Следует отметить, что в отличие от (2.37) строгое обоснование справедливости (2.38) представляет собой сложную задачу и не всегда возможно, т. е. в некоторых случаях требуется применять обменные гамильтонианы более сложной структуры, которые не выглядят как сумма квадратичных по спину скалярных произведений.

Если в (2.34), (2.35) подставить типичные выражения волновых функций электронов на орбиталях соседних атомов $\psi_n(\mathbf{r})$ и $\psi_m(\mathbf{r})$, то нетрудно убедиться, что по порядку величины $U_K \sim e^2 / 4\pi\epsilon_0 a \sim 1 \dots 10$ эВ, $J_{ij} \sim 0,1 e^2 / 4\pi\epsilon_0 a \sim 0,1$ эВ, где $a \sim 10^{-10}$ м – расстояние между атомами (период кристаллической решетки). Отметим еще, что величина обменного интеграла определяет температуру Кюри T_C фазового перехода между парамагнитным и ферромагнитным состоянием потому что, как будет показано ниже, по порядку величины справедлива оценка $J_{ij} \sim k_B T_C$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, что дает $T_C \sim 10^3$ К.

В разных веществах встречается как *прямое обменное взаимодействие* (рис. 2.10, а) (возникающее за счет непосредственного перекрытия электронных облаков соседних ионов в диэлектриках или электронов

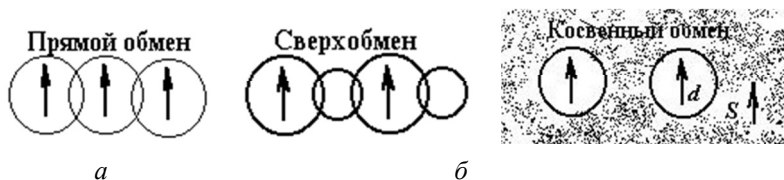


Рис. 2.10. Основные типы обменного взаимодействия

проводимости в проводниках), так и *непрямое обменное взаимодействие* (рис. 2.10, б), которое бывает двух типов: *косвенное обменное взаимодействие* (возникает в проводниках, когда электронные облака локализованных в узлах решетки парамагнитных ионов перекрываются не непосредственно, а через их промежуточное перекрытие с облаками делокализованных электронов проводимости, сюда относятся так называемые *sd*-обмен в переходных *d*-металлах и *sf*-обмен в редкоземельных *f*-металлах) и *сверхобменное взаимодействие* (когда электронные облака парамагнитных ионов взаимодействуют через перекрытие с электронными облаками непарамагнитных ионов, расположенных между ними).

Магнитодипольное и спин-орбитальное взаимодействия

Таким образом, обменное взаимодействие в атомах и кристаллах — это часть усредненного электрического (кулоновского) взаимодействия, которая из-за квантового эффекта тождественности электронов влияет на взаимную ориентацию их спиновых магнитных моментов.

В магнетиках важную роль играют также чисто магнитные взаимодействия орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов: *магнитодипольное* и *спин-орбитальное* взаимодействия. Эти взаимодействия имеют релятивистскую природу, т. е. обычно они обеспечивают дополнительную энергию электрона порядка $\Delta U \sim (v/c)^2 U_B \sim \alpha^2 U_B$, где v — скорость электрона на орбите в атоме или ионе; c — скорость света, $\alpha = (1/4\pi\epsilon_0)(e^2/\hbar c) \approx 7,297 \cdot 10^{-3} \approx 1/137$ — *постоянная тонкой структуры*; U_B — энергия по порядку величины, равная энергии стационарного состояния электрона на боровской орбите в атоме с зарядовым числом ядра Z . Напомним, что уже в простейшей

квантовой модели атома Бора $U_B = mv^2 / 2 - (1 / 4\pi\epsilon_0)Ze^2 / a$, центростремительная сила $(1 / 4\pi\epsilon_0)Ze^2 / a^2 = mv^2 / a$ и момент импульса электрона $l \sim mva \sim \hbar$ образуют систему уравнений, из которой получаются оценки для $U_B \sim (1 / 4\pi\epsilon_0)^2 Z^2 me^4 / \hbar^2$, боровского радиуса атома $a \sim 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / Zme^2$ и скорости электрона на орбите $v \sim Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar$.

Магнитодипольное взаимодействие – магнитное взаимодействие магнитных моментов двух частиц (электронов), подобное взаимодействию двух магнитов. Любая точечная частица, обладающая магнитным моментом μ_1 , создает в точке $\mathbf{r}$ (радиус-вектор отсчитан от частицы) магнитное поле $\mathbf{B}_{\mu_1} = (\mu_0 / 4\pi) [\mu_1 r^2 - 3(\mu_1 \mathbf{r})\mathbf{r}] / r^5$, т. е. $|\mathbf{B}_{\mu_1}| \sim \mu_0 \mu_1 / r^3$, μ_0 – магнитная постоянная. При помещении в точку $\mathbf{r}$ другой точечной частицы с магнитным моментом μ_2 частицы приобретают энергию, называемую *энергией магнитодипольного взаимодействия*

$$\begin{aligned} \Delta U_{\mu_1 \mu_2} &= -\mu_2 \mathbf{B}_{\mu_1} = \\ &= (\mu_0 / 4\pi) [\mu_1 \mu_2 r - 3(\mathbf{r} \mu_1)(\mathbf{r} \mu_2)] / r^5 \sim \mu_0 \mu_1 \mu_2 / r^3. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Она зависит от величины и взаимной ориентации магнитных моментов. В магнитоупорядоченных кристаллах эта энергия дает *энергию магнитной анизотропии* U_a , минимальность которой определяет направления преимущественного (легкого) намагничивания, в частности направление намагниченности магнитных доменов. Для двух спиновых или орбитальных магнитных моментов электронов $\mu_1 \sim \mu_2 \sim \mu_B = e\hbar/2m$ в соседних атомах или ионах на межатомном расстоянии порядка боровского радиуса $r \sim a \sim 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2$ (заряд ядер экранируется электронами внутренних оболочек, поэтому берем $Z=1$) получаем оценку

$$U_a \approx \Delta U_{\mu_1 \mu_2} \sim \mu_0 \mu_1 \mu_2 / 4\pi a^3 \sim \mu_0 me^8 / (4\pi)^4 \epsilon_0^3 \hbar^4 \sim \alpha^2 U_B^1, \quad (2.41)$$

где $U_B^1 \sim (1/4\pi\epsilon_0)^2 me^4 / \hbar^2$ с учетом того, что $\mu_0\epsilon_0 = 1/c^2$. Эта энергия обычно почти не зависит от номера химического элемента Z .

Спин-орбитальное взаимодействие объясняется тем, что в системе отсчета, связанной с электроном, движущимся по орбите относительно ядра атома, электрон покоится, а заряженное ядро движется относительно электрона в противоположном направлении (подобно тому как наблюдатель на Земле воспринимает Солнце вращающимся вокруг Земли), создавая в точке расположения электрона магнитное поле с индукцией $\mathbf{B}_l$, которое пропорционально кулоновскому полю ядра и действует на спиновый магнитный момент электрона $\boldsymbol{\mu}_S$, сообщая ему энергию $\Delta U_{ls} = -\boldsymbol{\mu}_S \mathbf{B}_l$, где $\boldsymbol{\mu}_S \sim \gamma_e \mathbf{s}$, $|\boldsymbol{\mu}_S| \sim e\hbar/m$ – спиновый магнитный момент, $|\mathbf{B}_l| \sim \mu_0 \mu_l / 4\pi a^3$, $a \sim 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / Z me^2$ – радиус боровской орбиты и $\mu_l \sim Ze\hbar / 2m$ – магнитный момент, создающий поле $\mathbf{B}_l$ пропорционально орбитальному моменту импульса. Тогда получаем оценку энергии спин-орбитального взаимодействия

$$\Delta U_{ls} \sim \mu_0 \mu_S \mu_l / 4\pi a^3 \sim Z^4 \mu_0 me^8 / (4\pi)^4 \epsilon_0^3 \hbar^4 \sim Z^4 \alpha^2 U_B^1. \quad (2.42)$$

Энергия спин-орбитального взаимодействия пропорциональна скалярному произведению орбитального $\mathbf{l}$ и спинового $\mathbf{s}$ моментов импульса

$$\Delta U_{ls} = \bar{\alpha}_{ls} \mathbf{l} \mathbf{s}, \quad (2.43)$$

где $\bar{\alpha}_{ls} \sim \Delta U_{ls} / \hbar^2 = Z^4 \alpha^2 U_B^1 / \hbar^2$ – константа спин-орбитального взаимодействия.

Спин-орбитальное взаимодействие зависит от величины и взаимной ориентации орбитального и спинового моментов импульса, оно приводит к возникновению *тонкой (мультиплетной) структуры* атомного электронного спектра и определяет правила сложения спиновых и орбитальных магнитных моментов. Очень существенна сильная $\sim Z^4$ зависимость спин-орбитального взаимодействия от порядкового номера химического элемента (зарядового числа ядра атома), в тяжелых атомах расстояние между энергетическими уровнями тонкой структуры сравнивается и превышает расстояние между боровскими уровнями.

Векторная модель электронной оболочки атома и правила векторной связи (сложения) орбитальных и спиновых моментов. Парамагнитные атомы

Хорошо известно, что магнитные свойства атомов и ионов, как и прочие их физико-химические свойства, в основном определяются степенью заполнения электронами орбиталей внешней (валентной) оболочки. Следует ясно понимать, что квантово-механическая задача о систематике электронных состояний в многоэлектронных атомах и ионах не может быть решена строго из-за сильного взаимного влияния электронов. В главном приближении считается, что каждый электрон находится в сферически-симметричном электростатическом поле ядра и других электронов и, подобно электрону в атоме водорода, его состояние можно описать небольшим набором квантовых чисел: n – главным (определяет оболочки), l – орбитальным (определяет подоболочки), m_z – магнитным и s_z – спиновым. На каждой подоболочке может находиться до $2(2l+1)$ электронов: на s -подоболочках $l=0$ – до 2, на p -подоболочках $l=1$ – до 6, на d -подоболочках $l=2$ – до 10, на f -подоболочках $l=3$ – до 14 и т. д. В следующих приближениях можно учесть взаимодействия электронов друг с другом и с внешними полями, это приводит к расщеплению энергетических уровней, которые теперь сложным образом зависят от всех квантовых чисел. Состояние атома или иона, т. е. структура его многоэлектронной волновой функции, определяется электронной конфигурацией – распределением электронов по указанным одноэлектронным состояниям (число электронов на s -, p -, d -, f -подоболочках). Отсюда следует, что полный магнитный момент свободного атома или иона в главном приближении складывается из орбитальных и спиновых магнитных моментов отдельных тождественных электронов. Квантовые правила суммирования этих моментов зависят от состояния атома.

Для наглядной интерпретации сложения орбитальных $\mathbf{l}_i$ и спиновых $\mathbf{s}_i$ моментов импульса отдельных электронов (обозначены индексом i) с образованием *полного момента импульса атома или иона* $\mathbf{J}$ применяют так называемую *векторную модель атома (электронной оболочки)*, а саму схему сложения называют *типом векторной связи*. В зависимости от соотношения электростатического и спин-орби-

тального взаимодействия электронов в атомах встречаются два основных типа связи: *LS-связь* и *jj-связь*.

1. *LS-связь* (называемая также *нормальной* или *рассел-саундеровской связью*) реализуется, когда электростатическое взаимодействие электронов в атомах (включая обменное взаимодействие) намного больше спин-орбитального взаимодействия. Обычно это имеет место в не слишком высоковозбужденных состояниях не очень тяжелых атомов и ионов ($Z \leq 30$). В этом случае состояние электронной оболочки определяют суммарные моменты – орбитальный $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ и спиновый $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$, которые складываются, образуя полный момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Их проекции на ось квантования m_L , m_S и m_J выражаются через квантовые числа L и S , связанные с квадратами моментов $\mathbf{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$, $\mathbf{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$, $\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$, так что $m_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$, $m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$, $m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$, причем $J = L+S, L+S-1, \dots, L-S+1, L-S$, если $L \geq S$, и $J = S+L, S+L-1, \dots, S-L+1, S-L$, если $L < S$. Порядок застройки орбиталей и конкретные значения $\mathbf{S}$, $\mathbf{L}$ и $\mathbf{J}$ определяются *правилами Хунда*: 1) при одинаковой электронной конфигурации наименьшей энергией обладает состояние с наибольшим возможным значением S и наибольшим (возможным при этом S) значением L ; 2) если $\mathbf{L} \neq 0$ и $\mathbf{S} \neq 0$, а подоболочка nl содержит меньше половины максимально возможного числа электронов ($< 2l+1$), то наименьшую энергию имеют уровни с $J = |L-S|$, а при числе электронов, превышающем половину максимально возможного числа электронов на подоболочке, наименьшую энергию имеют уровни с $J = L+S$. Отсюда следует, что при последовательном заполнении атомной подоболочки с ростом атомного номера вдоль определенного периода таблицы Менделеева, как правило, до середины подоболочки происходит ее заселение электронами с параллельными спинами, а затем – электронами с противоположно ориентированными спинами, так что максимальный момент имеют подоболочки, близкие к наполовину заполненным подоболочкам. Полностью заполненные подоболочки имеют равные нулю моменты импульса и магнитные моменты.

Орбитальный магнитный момент $\mathcal{M}_L = \gamma \mathbf{L}$, где $\gamma = e/2m < 0$, и спиновый магнитный момент $\mathcal{M}_S = \gamma_S \mathbf{S}$, где $\gamma_S = 2\gamma < 0$, направлены противоположно векторам $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$, но из-за различия орбитального γ и спинового γ_S магнитомеханических отношений полный магнитный момент подболочки $\mathcal{M}_J = \mathcal{M}_L + \mathcal{M}_S$ и вектор $-\mathbf{J}$ образуют некоторый угол (рис. 2.11).

Поскольку $|\mathcal{M}_L| = \sqrt{L(L+1)} \mu_B$, $|\mathcal{M}_S| = \sqrt{S(S+1)} \mu_B$ и $|\mathcal{M}_J| = \sqrt{J(J+1)} \mu_B$, то с помощью рис. 2.11 нетрудно рассчитать величину $|\mathcal{M}_J| = |\mathcal{M}_L| \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + |\mathcal{M}_S| \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})$. Результат записывают в виде

$$|\mathcal{M}_J| = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad (2.44)$$

где коэффициент равен

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.45)$$

Этот коэффициент называют *фактором Ланде*, *g-фактором* или *фактором магнитного расщепления*.

Для чисто орбитального момента ($S=0, L=J$) $g_J = 1$, для чисто спинового момента ($L=0, S=J$) $g_J = 2$.

2. *jj-связь*. С увеличением атомного номера Z быстро возрастает спин-орбитальное взаимодействие и в тяжелых атомах и многозарядных ионах оно превосходит электростатическое взаимодействие электронов. В результате *LS-связь* разрушается, в том смысле, что теперь нельзя говорить по отдельности о суммарных орбитальном моменте L и спине S подболочки – они не сохраняются. Однако в этом случае каждый электрон можно характеризовать его полным

Рис. 2.11 Сложение механических и магнитных моментов электронной подболочки атома [3]

моментом $\mathbf{j}_i$, равным сумме орбитального момента $\mathbf{l}_i$ и спина $\mathbf{s}_i$ данного i -го электрона $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$, а всю подболочку – ее суммарным

полным моментом $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$. При этом, вообще говоря, изменяются систематика состояний и порядок заполнения подоболочки. Относительная роль электростатического и спин-орбитального взаимодействия электронов различна для разных энергетических уровней даже в одном и том же атоме, поэтому для классификации этих уровней часто используют оба типа связи.

Общее число уровней с определенным J одинаково для любого типа связи. Проекция магнитного момента подоболочки на направление внешнего магнитного поля часто записывают как $\mathcal{M}_{Jz} = m_J g_J \mu_B$. Приведем взятый из книги [3] график максимального положительного значения такой проекции $\mathcal{M}_{Jz\text{макс}} = J g_J \mu_B$ для всех химических элементов в зависимости от номера элемента Z (рис. 2.12).

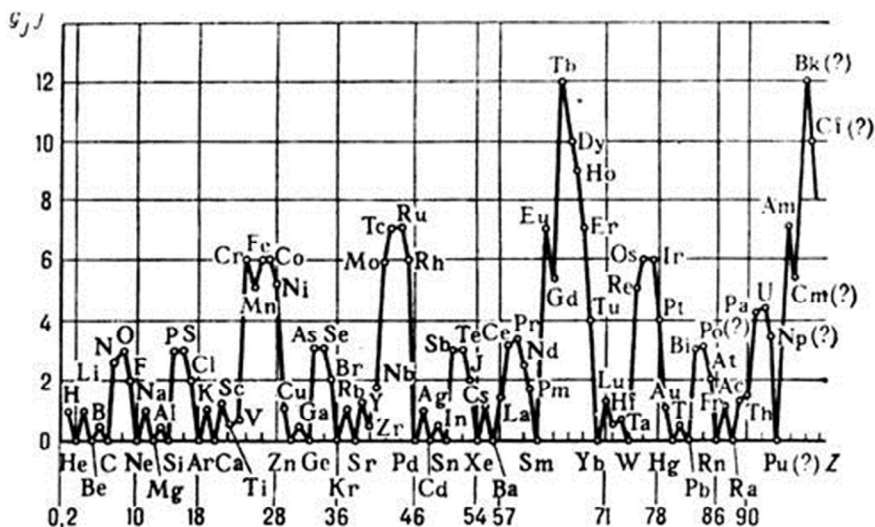


Рис. 2.12. Максимальные проекции полных магнитных моментов электронных подоболочек атомов Jg_J (в единицах μ_B) химических элементов в зависимости от их порядкового номера Z в таблице Менделеева [3]

График демонстрирует периодичность $\mathcal{M}_{Jz\text{макс}}$, совпадающую с периодами таблицы Менделеева и заполнения внешних подоболочек. Видно, что наибольшие значения собственных магнитных моментов

имеют атомы переходных элементов с заполнением внешней подоболочки, близким к ее половине. Именно у этих атомов наиболее ярко выражены парамагнитные свойства, поскольку внешнее магнитное поле оказывает на них наиболее сильное ориентирующее воздействие.

Эффект «замораживания» орбитальных моментов в кристаллах

Во многих магнитных кристаллах электронные облака внешних не полностью застроенных подоболочек магнитного иона делокализованы и испытывают сильное влияние электрического поля соседних ионов (иногда называемое *полем лигандов*). Такое поле не обладает сферической симметрией и не сохраняет момент импульса, в результате среднее значение проекции орбитального момента электронов этих подоболочек на направление внешнего магнитного поля и их орбитальный вклад в намагниченность оказываются равными нулю. Это явление называют «замораживанием» орбитальных моментов. В такой ситуации намагниченность имеет почти полностью спиновый характер, что имеет место, например, в магнитных кристаллах переходных *d*-металлов, их сплавов и соединений. Напротив, в магнитных кристаллах редкоземельных металлов и их соединений этот эффект незначителен, так как частично заполненные *f*-подоболочки имеют малую протяженность в пространстве и экранированы от действия кристаллического поля электронами вышележащих *s*- и *p*-подоболочек, поэтому вклад в их намагниченность дает как спиновый, так и орбитальный момент.

Парамагнетизм

Парамагнетики – это вещества, в которых в отсутствие магнитного поля нет магнитного порядка и намагниченности, а во внешнем магнитном поле они намагничиваются в направлении поля. Величина парамагнитной восприимчивости χ_{Π} мала: $\sim 10^{-7} \dots 10^{-4}$ при комнатной температуре.

В соответствии с тремя микроскопическими механизмами намагничивания в разных веществах выделяют три основных типа парамагнетизма: 1) ориентационный парамагнетизм Ланжевена, 2) поляриза-

ционный парамагнетизм Ван Флека и 3) спиновый ориентационный парамагнетизм Паули.

1. **Ориентационный парамагнетизм атомов и ионов.** Первая теория парамагнитной восприимчивости была создана Ланжевеном в 1905 году. Ланжевен предположил, что парамагнитные атомы и ионы даже в отсутствие внешнего магнитного поля обладают собственными магнитными моментами $\mathcal{M}_i$ (как мы теперь понимаем, это предположение может быть обосновано только с помощью квантово-механических представлений о не полностью заполненных атомных электронных оболочках с ненулевыми спиновыми и/или орбитальными моментами), которые хаотично ориентированы в пространстве. При включении внешнего магнитного поля $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, направленного вдоль оси z , эти магнитные моменты приобретают потенциальную энергию

$$U_{\mathcal{M}_i} = -\mathcal{M}_i \mathbf{B} = -\mu_0 \mathcal{M}_i \mathbf{H} = -\mu_0 \mathcal{M}_{iz} H, \quad (2.46)$$

где $\mathcal{M}_{iz}$ – проекция $\mathcal{M}_i$ на ось z , т. е. энергетически выгодны максимально большие значения $\mathcal{M}_{iz}$ (магнитное поле стремится сориентировать вектор $\mathcal{M}_i$ парамагнитным образом вдоль $\mathbf{H}$), однако этому препятствует тепловое хаотическое вращательное движение, влияние которого пропорционально температуре T . Очевидно, что вектор намагниченности $\mathbf{M}$ будет параллелен $\mathbf{H}$, и в соответствии с (2.1) для системы из одинаковых атомов с концентрацией n

$$|\mathbf{M}| = n \bar{\mathcal{M}}_{iz}, \quad (2.47)$$

где $\bar{\mathcal{M}}_{iz}$ – среднее значение z -проекции атомного магнитного момента $\mathcal{M}_i$.

Если рассматривать магнитный момент как классический вектор с любым допустимым значением угла θ между $\mathcal{M}_i$ и $\mathbf{H}$, то $\mathcal{M}_{iz} = |\mathcal{M}_i| \cos \theta$ (пренебрежение квантовым эффектом пространственного квантования). Тогда $\bar{\mathcal{M}}_{iz}$ нетрудно рассчитать с помощью классического распределения Гиббса (2.15), (2.16), которое в данном случае сводится к распределению Больцмана по углу θ :

$$\begin{aligned}
|\mathbf{M}| = n |\mathcal{M}_i| \overline{\cos \theta} &= n |\mathcal{M}_i| \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\frac{\mu_0 |\mathcal{M}_i| H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu_0 |\mathcal{M}_i| H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta} = \\
&= n |\mathcal{M}_i| \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\beta \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta \cos \theta} \sin \theta d\theta}, \quad (2.48)
\end{aligned}$$

где введен безразмерный параметр $\beta = B |\mathcal{M}_i| / k_B T = \mu_0 H |\mathcal{M}_i| / k_B T$.
Результат интегрирования имеет вид

$$|\mathbf{M}| = n |\mathcal{M}_i| L(\beta). \quad (2.49)$$

Через $L(\beta)$ обозначена *функция Ланжевена*

$$L(\beta) = \text{cth } \beta - \frac{1}{\beta}, \quad (2.50)$$

ее график изображен на рис 2.13, *а*. Как известно, $\text{cth } \beta = \frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}}$.

Если $\beta \ll 1$, т. е. в случае слабого магнитного поля и высокой температуры, раскладывая экспоненты в числителе и знаменателе $\text{cth } \beta$ в ряды до четвертого порядка, получаем, что

$$\text{cth } \beta \approx \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45}, \quad (2.51)$$

а функция Ланжевена приближенно равна $L(\beta) \approx \beta/3$.

Следовательно, *намагниченность* в этом случае $|\mathbf{M}| = n |\mathcal{M}_i| \beta/3$, т. е. дается выражением

$$|\mathbf{M}| = \frac{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2}{3k_B T} H = \chi_{\Pi} H, \quad (2.52)$$

и парамагнитная восприимчивость равна

$$\chi_{\Pi} = \frac{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2}{3k_B T}. \quad (2.53)$$

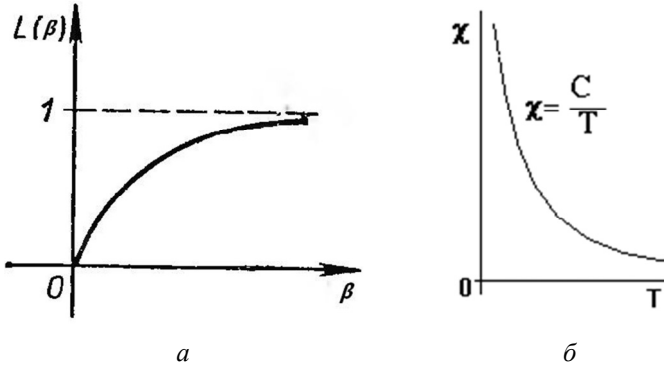


Рис. 2.13. Функция Ланжевена (а) и температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнетиков (б)

Видно, что ланжевенская парамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре, что согласуется с *законом Кюри* $\chi_{\Pi} = \frac{C}{T}$ (рис. 2.13, б), экспериментально установленным для парамагнетиков, и позволяет выразить *постоянную Кюри* C через характеристики системы

$$C = \frac{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2}{3k_B}. \quad (2.54)$$

Если $\beta \gg 1$, т. е. в случае сильного магнитного поля и низкой температуры, функция Ланжевена стремится к равному единице асимптотическому значению $L(\beta) \rightarrow 1$ при $\beta \rightarrow \infty$. В этом случае происходит

насыщение намагниченности (2.49), которая достигает своей максимальной величины $|\mathbf{M}|_{\text{нас}} = n |\mathcal{M}_i|$. Такая полуклассическая модель качественно правильно описывает ориентационный парамагнетизм атомов и молекул. Но лучшее количественное соответствие обеспечивает более последовательно квантовая модель, учитывающая пространственное квантование магнитных моментов парамагнитных атомов и ионов.

Реальные парамагнитные атомы и ионы с не полностью заполненными внешними подоболочками обладают суммарным электронным моментом импульса, характеризуемым квантовым числом J . Проекция суммарного момента импульса на направление внешнего магнитного поля характеризуется магнитным квантовым числом m_J , принимающим $2J+1$ значения $m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. Проекция магнитного момента атома или иона на направление внешнего магнитного поля тоже может принимать только дискретные значения $\mathcal{M}_{iz} \equiv \mathcal{M}_{Jz} = m_J g_J \mu_B$. Поэтому для правильного вычисления средней намагниченности следует применять квантовое распределение Гиббса (2.13), (2.14), которое в данном случае сводится к сумме

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{M}| &= n \bar{\mathcal{M}}_{iz} = n \frac{g_J \mu_B \sum_{m_J=-J}^J m_J e^{\frac{\mu_0 g_J \mu_B H}{k_B T} m_J}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{\frac{\mu_0 g_J \mu_B H}{k_B T} m_J}} = \\
 &= n g_J \mu_B \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{\frac{\alpha}{J} m_J}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{\frac{\alpha}{J} m_J}}, \quad (2.55)
 \end{aligned}$$

здесь введен безразмерный параметр $\alpha = \mu_0 g_J \mu_B J H / k_B T$. Результат суммирования имеет вид

$$|\mathbf{M}| = n g_J \mu_B J B_J(\alpha), \quad (2.56)$$

где через $B_J(\alpha)$ обозначена функция Бриллюэна

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2J}. \quad (2.57)$$

В случае слабого магнитного поля и высокой температуры $\alpha \ll 1$ гиперболические котангенсы можно заменить первым членом разложения (2.51), тогда формула (2.56) дает результаты (2.52)–(2.54), в которые надо подставить $|\mathcal{M}_i| = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$:

$$|\mathbf{M}| = \frac{\mu_0 n \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T} H = \chi_{\Pi} H, \quad (2.58)$$

$$\chi_{\Pi} = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{\mu_0 n \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B}.$$

В случае сильного магнитного поля и низкой температуры $\alpha \gg 1$ котангенсы и функция Бриллюэна стремятся к единице: $\operatorname{cth}((2J+1)\alpha/2J) \rightarrow 1$, $\operatorname{cth}(\alpha/2J) \rightarrow 1$, $B_J(\alpha) \rightarrow 1$, а намагниченность (2.56) достигает насыщения до величины $|\mathbf{M}|_{\text{нас}} = n g_J \mu_B J$.

График функции Бриллюэна похож на график функции Ланжевена. В классическом пределе $J \gg 1$ функция Бриллюэна переходит в функцию Ланжевена $B_J(\alpha) \rightarrow L(\beta)$, а результаты (2.57) – в результаты (2.51)–(2.53) с $|\mathcal{M}_i| = \mu_B g_J J$.

Ланжевенский ориентационный парамагнетизм является основным механизмом, определяющим парамагнитные свойства газов и конденсированных тел. Наиболее значительно он проявляется у газов и диэлектриков, содержащих любые атомы и ионы с частично заполненными внешними электронными подоболочками, прежде всего атомы и ионы переходных металлов групп Fe, Pd и Pt с частично заполненными d -подоболочками и групп лантанидов и актинидов с частично заполненными f -подоболочками. Он дает также существенный вклад в парамагнетизм металлов.

2. Поляризационный парамагнетизм Ван Флека. Ланжевеновский парамагнетизм связан с ориентацией собственных магнитных моментов атомов и ионов, находящихся в основном невозбужденном состоянии. Однако внешнее магнитное поле оказывает возмущающее влияние на электронные оболочки атомов и ионов, несколько деформируя их, что может привести к индуцированию парамагнитного момента у атома или иона, не обладающего сферической симметрией или аксиальной симметрией относительно направления внешнего магнитного поля. С точки зрения теории возмущений это означает эффективное возбуждение состояний с ненулевым магнитным моментом, направленным вдоль магнитного поля, если энергия возбуждения таких состояний ΔE невелика. Образовавшийся таким образом парамагнитный вклад в намагниченность называется *парамагнетизмом Ван Флека*.

В области температур $k_B T \ll \Delta E$ ванфелековский вклад в восприимчивость не зависит от температуры. Ванфелековский поляризационный парамагнетизм наиболее существенно проявляется в соединениях, содержащих ионы с синглетным основным состоянием, в котором полный момент равен нулю $J = 0$ (ионы Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , ...).

3. Спиновый ориентационный парамагнетизм Паули. В металлах существенный вклад в парамагнетизм вносят электроны проводимости. Внешнее магнитное поле оказывает ориентирующее влияние на спиновые магнитные моменты электронов. Проекция спинового магнитного момента электрона на направление магнитного поля равна $\mathcal{M}_{si z} = \gamma_s s_z = \pm \mu_B$, знак плюс соответствует электрону с проекцией спина $s_z = +1/2$, направленной вдоль вектора напряженности поля, а знак минус – электрону с проекцией спина $s_z = -1/2$, направленной против вектора напряженности поля. При включении магнитного поля электрон приобретет дополнительную энергию $U = -\mathcal{M}_{si} \mathbf{B} = -\mu_0 \mathcal{M}_{si} \mathbf{H} = \mp \mu_0 \mu_B H$, т. е. электроны со спиновыми магнитными моментами, направленными по полю, понижают свою энергию до значений

$$E_{s+} = E_s - \mu_B B = E_s - \mu_0 \mu_B H, \quad (2.59)$$

а электроны со спиновыми магнитными моментами, направленными против поля, повышают свою энергию до значений

$$E_{s-} = E_s + \mu_B B = E_s + \mu_0 \mu_B H, \quad (2.60)$$

где $E_s = E_s(\mathbf{k})$ – энергия блоховского электрона в s -й зоне проводимости в отсутствие магнитного поля. Такое расщепление энергетических уровней называют *зеemanовским расщеплением*. В результате спиновое вырождение энергетического спектра снимается и каждая разрешенная энергетическая зона расщепляется на две подзоны, сдвинутые относительно друг друга по энергии на $2U = 2\mu_B B = 2\mu_0 \mu_B H$: в более низкоэнергетической подзоне спиновые магнитные моменты направлены по магнитному полю, а в более высокоэнергетической – против поля (рис. 2.14, б). Если обе подзоны полностью заполнены электронами, то их суммарный магнитный момент равен нулю и они не дают вклада в намагниченность. Иная ситуация возникает в частично заполненных зонах проводимости металлов. При установлении термодинамического равновесия происходит перераспределение электронов между подзонами до выравнивания их химических потенциалов (уровней Ферми): часть электронов из подзоны с магнитными моментами, направленными против поля, переворачивает свои спины и магнитные моменты и переходит в подзону с магнитными моментами, ориентированными по полю. В результате этого возникает намагниченность, сонаправленная с вектором напряженности магнитного поля, пропорциональная разности концентраций электронов со спинами, направленными по полю n_+ , и электронов со спинами, направленными против поля n_- .

$$|\mathbf{M}| = \mu_B (n_+ - n_-). \quad (2.61)$$

Концентрации $n_{\pm}$ равны

$$\begin{aligned} n_{\pm} &= \frac{1}{2} \int_{\mp \mu_0 \mu_B H}^{\infty} \bar{n}(E_{s\pm}) g(E_{s\pm}) dE_{s\pm} = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \bar{n}(E_s \mp \mu_0 \mu_B H) g(E_s \mp \mu_0 \mu_B H) dE_s, \end{aligned} \quad (2.62)$$

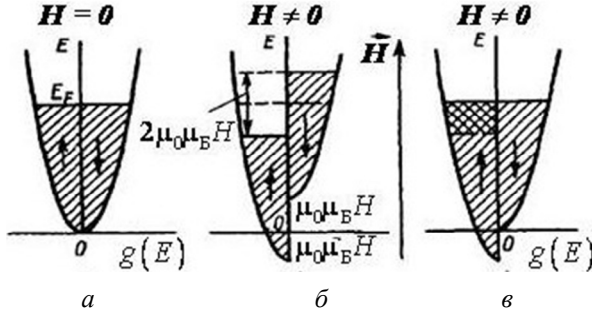


Рис. 2.14. Формирование парамагнетизма электронного газа Паули при $T = 0$ К

где $\bar{n}(E)$ – функция распределения Ферми–Дирака (2.28); $g(E)$ – энергетическая плотность состояний в магнитном поле; множитель $1/2$ происходит от того, что каждая подзона с определенной ориентацией спина содержит половину состояний всей зоны проводимости. Если магнитное поле слабое ($\mu_B B = \mu_0 \mu_B H \ll k_B T \ll E_F$), то функции $\bar{n}(E_{s\pm})$ и $g(E_{s\pm})$ можно разложить в ряд по $\mu_0 \mu_B H$ до первого порядка:

$$\begin{aligned}\bar{n}(E_{s\pm}) &\approx \bar{n}(E_s) \mp \frac{\partial \bar{n}(E_s)}{\partial E_s} \mu_0 \mu_B H, \\ g(E_{s\pm}) &\approx g(E_s) \mp \frac{\partial g(E_s)}{\partial E_s} \mu_0 \mu_B H.\end{aligned}\tag{2.63}$$

В итоге, подставляя (2.63) в (2.62), а затем в (2.61), имеем

$$|\mathbf{M}| = \mu_B (n_+ - n_-) = \mu_0 \mu_B^2 H \int_0^\infty \left(-\frac{\partial \bar{n}(E_s)}{\partial E_s} \right) g(E_s) dE_s \tag{2.64}$$

и, наконец, при низкой температуре $k_B T \ll E_F$ в приближении неразмытой фермиевской ступеньки, когда справедливо $\partial \bar{n}(E_s)/\partial E_s \approx -\delta(E_s - E_F)$, получаем

$$|\mathbf{M}| = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) H = \chi_{\Pi} H, \tag{2.65}$$

где $g(E_F)$ – энергетическая плотность состояний на уровне Ферми, а χ_{Π} – парамагнитная восприимчивость Паули

$$\chi_{\Pi} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F). \quad (2.66)$$

В частности, для зоны проводимости с простейшем квадратичным законом дисперсии $E_s = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$ имеем $g(E_F) = m^* k_F / \pi^2 \hbar^2$, где радиус Ферми $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, тогда с учетом $\mu_B = e\hbar/2m$ (2.66) дает

$$\chi_{\Pi} = \frac{\mu_0 m^* e^2}{4\pi m^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (2.67)$$

Для свободных электронов $m^* = m$ эта величина ровно в 3 раза превосходит абсолютную величину $|\chi_{\text{ДЛ}}|$ диамагнитной восприимчивости Ландау (2.29) и у газа свободных электронов парамагнетизм преобладает над диамагнетизмом. Однако поскольку $\chi_{\Pi} \sim m^*/m^2$, а $|\chi_{\text{ДЛ}}| \sim 1/m^*$, у металлов с малой эффективной массой $m^* \ll m$ вклад в магнитную восприимчивость, связанный с диамагнетизмом Ландау, может превысить вклад, связанный с парамагнетизмом Паули.

Теория молекулярного поля Вейса для ферромагнетика

В 1907 году П. Вейс построил феноменологическую теорию, описывающую переход между парамагнитным и ферромагнитным состоянием. Вейс предположил, что в однодоменном ферромагнетике на каждый атомный магнитный момент, кроме внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$, действует еще магнитное поле $\mathbf{H}^*$, создаваемое всеми окружающими атомами и молекулами, причем напряженность этого поля пропорциональна намагниченности вещества $\mathbf{H}^* = \Lambda \mathbf{M}$. Поле $\mathbf{H}^*$ называют *молекулярным магнитным полем Вейса*, а коэффициент Λ называют *постоянной Вейса*. В теории Вейса Λ рассматривается как феноменологический параметр, определяемый из эксперимента (ниже будет показано, что он выражается через температуру Кюри перехода

в парамагнитное состояние). Микроскопический смысл постоянной Вейса Λ был выяснен только после создания квантовой механики. Оказалось, что постоянная молекулярного поля Вейса Λ пропорциональна обменному интегралу $\tilde{J} = J_{ij}(a)$ между ближайшими соседями в кристаллической решетке (a – расстояние между соседними атомами). Действительно, среднее значение обменного спинового гамильтониана Гейзенберга (2.38) имеет смысл полной энергии обменного взаимодействия в кристалле, основной вклад в нее вносят слагаемые с ближайшими соседями $j = i + 1$, поскольку обменные интегралы $J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})$ очень быстро убывают с расстоянием между атомами $\mathbf{R}_{ij}$ из-за быстрого уменьшения перекрытия электронных волновых функций. Поэтому из (2.38) получаем оценку плотности энергии обменного взаимодействия $U = 2nz\tilde{J}S_i^2$, где S_i – спин i -го атома; n – концентрация атомов; z – координационное число (число ближайших соседей в кристаллической решетке). С другой стороны, в соответствии со смыслом молекулярного поля Вейса, тот же физический смысл плотности энергии обменного взаимодействия имеет величина $U = \mathbf{M}\mathbf{B}^* = \mu_0\mathbf{M}\mathbf{H}^* = \Lambda\mu_0\mathbf{M}^2$, где $\mathbf{B}^* = \mu_0\mathbf{H}^*$, а спиновая намагниченность равна $M = n\mu_B g_J S_i$, т. е. $U = \Lambda\mu_0\mu_B^2 n^2 g_J^2 S_i^2$. Сравнивая выражения для U , получаем

$$\Lambda = \frac{2z\tilde{J}}{\mu_0 n g_J^2 \mu_B^2}. \quad (2.68)$$

Таким образом, согласно теории Вейса, на магнитный момент атома в ферромагнетике действует эффективное магнитное поле

$$\mathbf{H}_{\text{эф}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}^* = \mathbf{H} + \Lambda \mathbf{M}. \quad (2.69)$$

Чтобы получить основное уравнение для намагниченности, это эффективное магнитное поле следует подставить вместо $\mathbf{H}$ в правую часть выражения парамагнитной намагниченности (2.49) или (2.56).

Рассмотрим закономерности возникновения ферромагнетизма в рамках квазиклассической теории Ланжевена. С учетом (2.69) выражение (2.49) превращается в уравнение, которое запишем как

$$\frac{M}{M_{\text{нас}}} = L(\beta), \quad (2.70)$$

где $M_{\text{нас}} = n |\mathcal{M}_i|$ – намагниченность насыщения, а параметр β теперь равен $\beta = \mu_0 H_{\text{эф}} |\mathcal{M}_i| / k_B T$. Учитывая (2.69) и считая, что $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$, преобразуем последнюю формулу для β к виду

$$\frac{M}{M_{\text{нас}}} = \frac{k_B T}{\mu_0 n \Lambda |\mathcal{M}_i|^2} \beta - \frac{H}{n \Lambda |\mathcal{M}_i|}. \quad (2.71)$$

Для определения зависимости намагниченности M от температуры T и напряженности магнитного поля H систему уравнений (2.70) и (2.71) решают графически, откладывая по оси абсцисс параметр β , а по оси ординат – величину $M / M_{\text{нас}}$ (рис. 2.15, а) и изображая на одной плоскости правые части выражений (2.70) в виде графика функции Ланжевена и (2.71) – в виде графика линейной функции. Точки пересечения этих графиков дают искомые решения системы уравнений. В области вблизи точки фазового перехода между парамагнитным и ферромагнитным состоянием малыми величинами являются $M / M_{\text{нас}} \ll 1$, $h = H / (\Lambda M_{\text{нас}}) = H / (n \Lambda |\mathcal{M}_i|) \ll 1$, $\beta \ll 1$ и достаточно воспользоваться разложением (2.51), записывая систему уравнений (2.70), (2.71) в виде

$$\frac{M}{M_{\text{нас}}} = \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45}, \quad (2.72)$$

$$\frac{M}{M_{\text{нас}}} = a \beta - h, \quad (2.73)$$

допускающем приближенное аналитическое решение. Пропорциональный H параметр $h = H / (n \Lambda |\mathcal{M}_i|) = \Lambda M_{\text{нас}}$ задает точку пересечения прямой (2.73) с осью ординат, а пропорциональный T параметр $a = k_B T / (\mu_0 n \Lambda |\mathcal{M}_i|^2)$ равен тангенсу наклона этой прямой к оси абсцисс. Из (2.72) видно, что в начале координат (при $\beta = 0$) тангенс угла

наклона касательной функции Ланжевена к оси абсцисс равен $(dL(\beta)/d\beta)_{\beta=0} = 1/3$ (рис. 2.15, а).

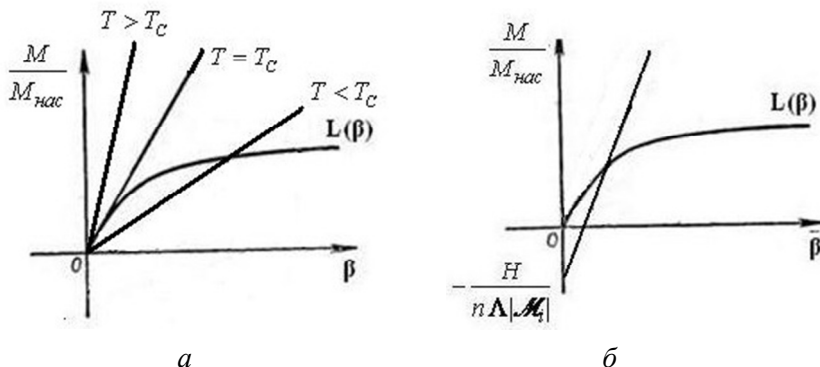


Рис. 2.15. Графическое решение систем уравнений (2.70) и (2.71):

а – при $H = 0$; б – при $H \neq 0$

1. Пусть внешнее магнитное поле отсутствует ($H = 0$). В этом случае $h = 0$ и прямая (2.73) непременно пересекает кубическую параболу (2.72) в начале координат, ее наклон совпадает с наклоном касательной к функции Ланжевена при $a = 1/3$, что имеет место при температуре T , равной

$$T_C = \frac{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2 \Lambda}{3k_B}. \quad (2.74)$$

При произвольной температуре $a = T/3T_C$, поэтому, приравнивая правые части (2.72) и (2.73), получаем кубическое уравнение

$$\left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) \beta + \frac{\beta^3}{15} = 0. \quad (2.75)$$

При $T \geq T_C$ оно имеет только один действительный корень: $\beta = 0$ (имеется только одна точка пересечения прямой и кубической параболы), однако при $T < T_C$ имеется три действительных корня: $\beta = 0$ и

$$\beta = \pm \sqrt{\frac{15}{T_C}}(T_C - T) = \pm \sqrt{15|\tau|}, \text{ где } \tau = (T - T_C)/T_C \text{ (три точки пересече-}$$

ния прямой и кубической параболы). Нетрудно видеть, что уравнение (2.75) представляет собой частный случай уравнения (1.18) теории Ландау фазовых переходов второго рода. И это не случайно, именно теория молекулярного поля Вейса послужила для Л.Д. Ландау основой широких обобщений. Для отбора нужного корня из найденных трех корней требуется провести анализ термодинамической устойчивости, т. е. выбор корней, обеспечивающих минимум термодинамического потенциала системы. В нашем случае результат такого анализа выглядит как (1.19) и равновесные решения β_0 есть

$$\beta_0 = \begin{cases} 0 & \text{при } T \geq T_C, \\ \pm \sqrt{\frac{15}{T_C}}(T_C - T) = \pm \sqrt{15|\tau|} & \text{при } T < T_C, \end{cases} \quad (2.76)$$

с учетом следующего из (2.73) соотношения $M = M_{\text{нас}} \alpha \beta = M_{\text{нас}} \beta T / 3T_C$ при $H = 0$ и $T \approx T_C$ это дает искомый результат для спонтанной намагниченности:

$$M_0 = \begin{cases} 0 & \text{при } T \geq T_C, \\ \pm M_{\text{нас}} \sqrt{\frac{5}{3T_C}}(T_C - T) \approx \pm M_{\text{нас}} \sqrt{\frac{5}{3}}|\tau| & \text{при } T < T_C. \end{cases} \quad (2.77)$$

Знаки $\pm$ соответствуют двум возможным противоположным ориентациям намагниченности. Из приведенных результатов очевидно, что T_C есть температура Кюри фазового перехода между парамагнитным и ферромагнитным состоянием, а выражение (2.74) устанавливает связь между температурой Кюри и постоянной молекулярного поля Вейса (Λ выражается через T_C обратным соотношением $\Lambda = 3k_B T_C / \mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2$). Подставляя (2.68) в (2.74) и учитывая, что $|\mathcal{M}_i| = g_J \mu_B$, получаем важную оценку

$$k_B T_C = \frac{2z}{3} \tilde{J} \approx \tilde{J}, \quad (2.78)$$

которая показывает количественную связь температуры Кюри и обменного интеграла.

2. При включении внешнего магнитного поля $H \neq 0$ прямая (2.73) опускается по оси ординат на $h = H/n\Lambda|\mathcal{M}_i|$, а ее точки пересечения с кубической параболой, соответствующие равновесным решениям β_0 , смещаются вправо. Пусть поле настолько слабое, что проекции этих смещений на координатные оси $\Delta M \sim H$ и $\Delta\beta \sim H$ малы. Запишем равновесные решения системы уравнений (2.72) и (2.73) с магнитным полем в виде

$$M = M_0 + \Delta M, \quad \beta = \beta_0 + \Delta\beta, \quad (2.79)$$

где β_0 и M_0 – равновесные решения без магнитного поля, имеющие вид (2.76) и (2.77) и удовлетворяющие уравнениям (2.72) и (2.73) при $h = 0$:

$$\frac{M_0}{M_{\text{нас}}} = \frac{\beta_0}{3} - \frac{\beta_0^3}{45}, \quad \frac{M_0}{M_{\text{нас}}} = a \beta_0. \quad (2.80)$$

Подставим (2.79) в (2.72) и (2.73), пренебрегая квадратичными и кубическими по $\Delta\beta$ членами, учитывая (2.80) и $a = T/3T_C$, получим

$$\frac{\Delta M}{M_{\text{нас}}} = \frac{\Delta\beta}{3} - \frac{3\beta_0^2\Delta\beta}{45} = \frac{\Delta\beta}{3} \left(1 - \frac{\beta_0^2}{5} \right), \quad (2.81)$$

$$\frac{\Delta M}{M_{\text{нас}}} = \frac{T}{3T_C} \Delta\beta - h. \quad (2.82)$$

Приравнивая правые части, найдем $\Delta\beta = 3h / \left(\tau + \frac{1}{5}\beta_0^2 \right)$, тогда из (2.81) при $|\tau| \ll 1$, т. е. $T \approx T_C$, имеем

$$\frac{\Delta M}{M_{\text{нас}}} = \frac{h}{\tau + \frac{1}{5}\beta_0^2}, \quad (2.83)$$

откуда, подставляя β_0^2 из (2.76), получаем зависящую от магнитного поля добавку к намагниченности

$$\begin{aligned} \Delta M = \frac{H}{\Lambda \left(\tau + \frac{1}{5}\beta_0^2 \right)} &= \begin{cases} \frac{H}{\Lambda \tau}, & T \geq T_C \\ \frac{H}{2\Lambda |\tau|}, & T < T_C \end{cases} = \\ &= \begin{cases} \frac{C}{T - T_C} H, & T \geq T_C, \\ \frac{C}{2(T_C - T)} H, & T < T_C, \end{cases} \end{aligned} \quad (2.84)$$

где $C = \frac{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2}{3k_B} = \frac{T_C}{\Lambda}$ – постоянная Кюри (2.54). Видно, что

$\Delta M = \chi_{\text{К-В}} H$ и парамагнитная восприимчивость $\chi_{\text{К-В}}$ равна

$$\chi_{\text{К-В}} = \begin{cases} \frac{C}{T - T_C}, & T \geq T_C, \\ \frac{C}{2(T_C - T)}, & T < T_C. \end{cases} \quad (2.85)$$

Последние формулы выражают закон Кюри–Вейса. Восприимчивость $\chi_{\text{П}}$ аномально возрастает при $T \rightarrow T_C$ с обеих сторон как в парамагнитной области, так и в ферромагнитной.

Полученные закономерности фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик качественно справедливы и для более реалистичной модели парамагнетика, учитывающей пространственное квантование атомных магнитных моментов. В этом случае вместо (2.70) используют (2.56) в виде

$$\frac{M}{M_{\text{нас}}} = B_J(\alpha) \quad (2.86)$$

с $M_{\text{нас}} = n g_J \mu_B J$, а в аргумент функции Бриллюэна $B_J(\alpha)$ (5.57) вместо H подставляют $H_{\text{эф}}$, т. е. $\alpha = \mu_0 g_J \mu_B J H_{\text{эф}} / k_B T$, что дает вместо (5.71) уравнение

$$\frac{M}{M_{\text{нас}}} = \frac{k_B T}{\mu_0 n \lambda (g_J \mu_B J)^2} \alpha - \frac{H}{n \lambda g_J \mu_B J}. \quad (2.87)$$

Используя аналогичное (2.72) разложение функции (2.57) Бриллюэна $B_J(\alpha)$ по $\alpha \ll 1$

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J+1}{30J^2} \alpha^3 + \dots, \quad (2.88)$$

можно получить следующие результаты: *температура Кюри* вместо (2.74) дается выражением

$$T_C = \frac{\mu_0 n (g_J \mu_B)^2 J(J+1) \Lambda}{3k_B}, \quad (2.89)$$

спонтанная намагниченность без магнитного поля вместо (2.77) равна

$$M_0 = \begin{cases} 0 & \text{при } T \geq T_C, \\ \pm M_{\text{нас}} \frac{J+1}{\sqrt{J^2 + (J+1)^2}} \sqrt{\frac{10}{3T_C}} (T_C - T) & \text{при } T < T_C, \end{cases} \quad (2.90)$$

выражения для *магнитной восприимчивости* $\chi_{\text{К-В}}$ сохраняют свой вид (2.85), но *постоянная Кюри* выражается иначе:

$$C = \frac{\mu_0 n (g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B} = \frac{T_C}{\Lambda}. \quad (2.91)$$

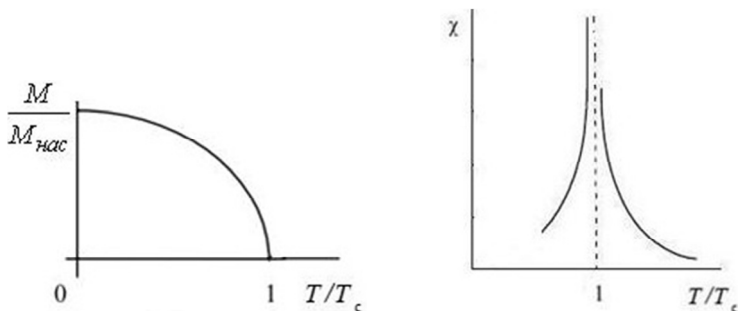


Рис. 2.16 Температурная зависимость спонтанной намагниченности ферромагнетиков в отсутствие внешнего магнитного поля (а) и температурная зависимость магнитной восприимчивости ферромагнетиков (б)

На рис. 5.16, а, б показаны температурные зависимости спонтанной намагниченности ферромагнетиков в отсутствие внешнего магнитного поля и магнитной восприимчивости в парамагнитной области.

Магнитная восприимчивость антиферромагнетиков и ферримагнетиков

У антиферромагнетиков без магнитного поля имеет место взаимная компенсация магнитных моментов подрешеток и спонтанная намагниченность равна нулю. При включении внешнего магнитного поля антиферромагнетики намагничиваются. Магнитная восприимчивость у антиферромагнетиков сильно анизотропна. Это очевидно из рис. 2.17: даже слабое поперечное внешнее магнитное поле легко наклоняет атомные магнитные моменты вдоль себя, однако продольное магнитное поле намагничивает образец только путем переворота всей противоположно ориентированной подрешетки, т. е. должно преодолеть сильное эффективное обменное поле.

Поэтому у монокристалла ниже температуры Нееля $T = T_N$ поперечная магнитная восприимчивость $\chi_{\perp}$ велика и слабо зависит от температуры, а продольная магнитная восприимчивость $\chi_{\parallel}$ равна нулю при $T = 0$ и растет с температурой, сравниваясь с $\chi_{\perp}$ при $T = T_N$.

У поликристалла средняя магнитная восприимчивость при низких температурах растет с температурой, достигая максимального значения при $T = T_N$. Выше температуры Нееля в парамагнитной области $T > T_N$ магнитная восприимчивость спадает по гиперболическому закону $\chi_{af} = C/(T - \theta)$, где отрицательный параметр $\theta < 0$ имеет размерность температуры (рис. 2.17).

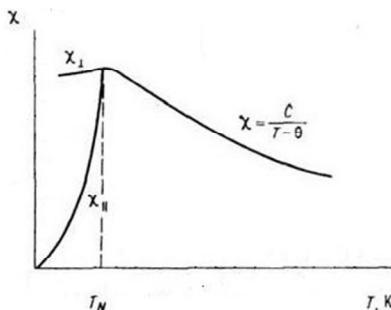


Рис. 2.17. Температурные зависимости продольной и поперечной магнитной восприимчивости антиферромагнетиков [4]

У ферромагнетиков температурные зависимости спонтанной намагниченности и восприимчивости значительно сложнее и существенно различаются у разных веществ. Например, в некоторых веществах ниже точки Нееля при понижении температуры спонтанная намагниченность может не расти монотонно, как у ферромагнетиков, а начать убывать в некотором диапазоне температур вплоть до нулевого значения в точке компенсации намагниченностей подрешеток, а затем снова нарастать.

В парамагнитной области выше температуры Нееля ферромагнетики не подчиняются закону Кюри–Вейса, их магнитная восприимчивость, как функция температуры $\chi_\phi = \chi_\phi(T)$, не описывается одной гиперболой: при очень высоких температурах $T \gg T_N$ зависимость $\chi_\phi(T)$ близка к зависимости, характерной для антиферромагнетика, а ближе к температуре Нееля при $T \geq T_N$ она близка к зависимости, характерной для ферромагнетика, т. е. $\chi_\phi(T) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_N$ [3].

Домены. Кривая намагничивания ферромагнетиков. Магнитный гистерезис

Металлическое железо имеет температуру Кюри $T_C = 769^\circ \text{C}$ и при комнатной температуре находится в ферромагнитном состоянии, однако обычно при комнатной температуре намагниченность макроскопического образца железа практически равна нулю и, чтобы намагнитить, его следует подержать в достаточно сильном внешнем магнитном

поле. Такое поведение характерно и для других ферромагнетиков ниже своей температуры Кюри. Объяснение этому дал П. Вейс, который в 1907 году ввел представление о *ферромагнитных доменах*. *Ферромагнитные домены* – это макроскопические области в объеме ферромагнетика, различающиеся ориентацией вектора спонтанной намагниченности $\mathbf{M}$ (рис. 2.18). Основной причиной возникновения доменов является резкое уменьшение *магнитостатической энергии* ферромагнитного образца при формировании доменной структуры. *Магнитостатическая энергия* W_m обусловлена магнитодипольным взаимодействием магнитных моментов атомов и ионов; в отсутствие внешнего поля ее можно представить как энергию взаимодействия намагниченности $\mathbf{M}$ с магнитостатическим полем $\mathbf{H}_m$, создаваемым этой намагниченностью (его источники и стоки называют магнитными зарядами и изображают магнитными полюсами S и N , внутри образца $\mathbf{H}_m$ называют *размагничивающим полем*),

$$W_m = -\frac{\mu_0}{2} \int_V \mathbf{M} \mathbf{H}_m dV = \frac{\mu_0}{2} \int_{\infty} \mathbf{H}_m^2 dV, \quad (2.92)$$

где V – объем образца, а последний интеграл берется по всему бесконечному пространству, занятому полем $\mathbf{H}_m$ (равенство доказывается методами электродинамики магнетиков [5]). Рис. 2.18 иллюстрирует образование полидоменной структуры из монодоменной, видно, что при этом происходит дробление магнитных полюсов и ослабление поля вне образца, в результате чего создаваемый доменами магнитный поток замыкается внутри кристалла, уменьшая объем, занимаемый магнитным полем, а значит, и энергию магнитного поля. В результате образования доменной структуры нарушается параллельность атомных магнитных моментов и несколько возрастают полные *обменная энергия*, *энергия магнитной анизотропии* и *магнитоупругая энергия* образца. Размеры, форма, ориентация и количество доменов определяются условиями минимальности полной (свободной) энергии ферромагнитного образца, которая равна сумме указанных энергий. Векторы намагниченностей доменов, как правило, ориентированы вдоль кристаллографических *осей легкого намагничивания*, определяемых минимальностью *энергии магнитной анизотропии*, в основе которой лежит, прежде всего, магнитодипольное и спин-орбитальное взаимодействие магнитных моментов.

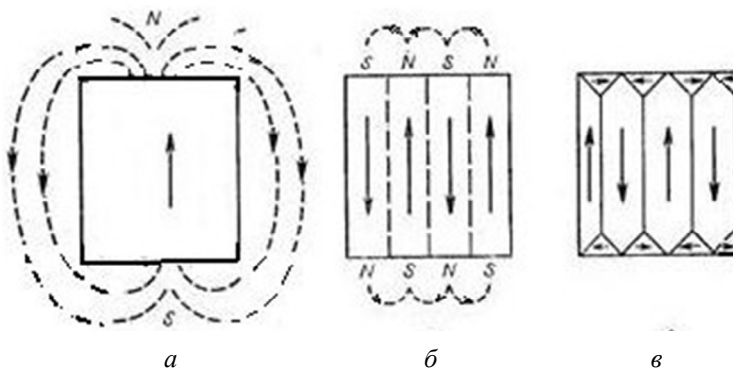


Рис. 2.18. Образование доменной структуры

В итоге внутри макроскопического ферромагнитного кристалла образуется некоторая упорядоченная доменная структура, называемая *доменной решеткой* (рис. 2.18, б, в). Тип доменной структуры также существенно зависит от распределения примесей и других дефектов кристаллической структуры, от ориентации поверхностей образца относительно кристаллографических осей и пр. Обычно в толще ферромагнетика домены имеют размеры $10^{-6} \dots 10^{-4}$ м, но у поверхностей образца они могут быть значительно более мелкими.

Соседние ферромагнитные домены разделены переходными слоями, называемыми *доменными стенками*, в которых происходит переориентация спинов от ориентации одного домена к другому. Доменные стенки между противоположно ориентированными доменами называют *стенками Блоха*, если внутри их переворачивающиеся атомные магнитные моменты остаются в плоскостях, параллельных границам соседних доменов, и *стенками Нееля* (реализуются в тонких магнитных пленках), если внутри их переворачивающиеся атомные магнитные моменты имеют составляющие, которые перпендикулярны границам соседних доменов. Толщина доменной стенки обычно порядка 10^{-8} м.

При воздействии внешнего магнитного поля **H** полидоменный ферромагнетик намагничивается и приобретает отличный от нуля магнитный момент. В процессе намагничивания можно выделить три стадии. В области малых полей увеличение напряженности внешнего магнитного

поля приводит к смещению границ между соседними доменами и увеличению размеров тех доменов, направления векторов намагниченности в которых мало отличаются от направления внешнего поля. В этом диапазоне полей рост намагниченности происходит плавно и обратимо. При дальнейшем увеличении внешнего поля происходит необратимая переориентация векторов спонтанной намагниченности доменов в направлении внешнего поля (с изменением поля перевернут отдельных доменов происходит скачкообразным образом, что можно наблюдать при соответствующем разрешении на кривой намагничивания или в других экспериментах (*скачки Баркгаузена*)). Последняя стадия – это так называемый парапроцесс. Намагничивание завершается, почти достигая насыщения, дальнейшее небольшое его изменение обусловлено только подавлением внешним магнитным полем температурного разупорядочения.

В результате величина суммарной намагниченности $\mathbf{M}$ (и индукции $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$) изменяется с $\mathbf{H}$ нелинейным образом, зависимость $M = M(H)$ или $B = B(H)$ называется *кривой намагничивания* (кривые 1 на рис. 2.19), наклон этих кривых характеризуется *дифференциальными магнитными восприимчивостью* $\chi = dM/dH$ и *проницаемостью* $\mu = dB/dH$. Если $\mathbf{M}$ и $\mathbf{H}$ начинают свой рост одновременно от нулевых значений, то соответствующие нелинейные кривые зависимостей $M = M(H)$ или $B = B(H)$ называются *кривыми первоначального намагничивания*, их начальная крутизна характеризуется *начальными магнитными восприимчивостью* $\chi_a = \lim_{H \rightarrow 0} M/H$ и *проницаемостью*

$$\mu_a = \lim_{H \rightarrow 0} B/H.$$

При циклическом изменении $\mathbf{H}$ кривые намагничивания приобретают специфический вид замкнутых кривых, называемых *петлями магнитного гистерезиса* (кривые 2 на рис. 2.19). Асимптотическое значение намагниченности в очень сильном поле есть *намагниченность насыщения* M_S , при уменьшении поля происходит размагничивание образца, значение намагниченности M_R при $H = 0$ называется *остаточной намагниченностью*, а *коэрцитивной силой* называется напряженность поля $-H_C$, при которой намагниченность образца становится равной нулю. Площадь внутри петли гистерезиса равна энер-

гии одного циклического перемагничивания образца. *Магнитно-твердые материалы* обладают широкой петлей гистерезиса и высокой коэрцитивной силой $H_C \sim 10^3 \dots 10^6$ А/м (их используют для изготовления постоянных магнитов и для магнитной записи) (рис. 2.19, а). *Магнитно-мягкие материалы* обладают узкой петлей гистерезиса (рис. 2.19, б), малой коэрцитивной силой $H_C \leq 800$ А/м и большими (до 10^6) значениями χ и μ (их применяют для изготовления сердечников трансформаторов, электромагнитов, катушек индуктивности, в СВЧ-устройствах и т. п.).

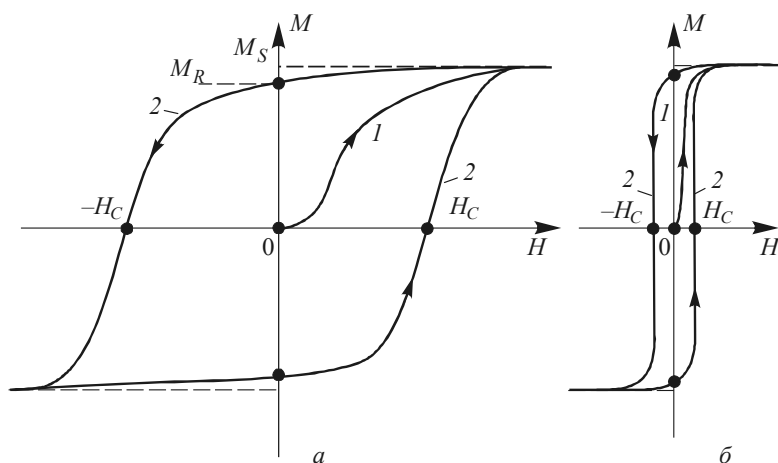


Рис. 2.19. Магнитный гистерезис:

а – у магнитно-твердого и б – у магнитно-мягкого материалов

В некоторых *антиферромагнетиках* также наблюдаются *антиферромагнитные доменные структуры*. Их возникновение не связано с эффектом уменьшения энергии магнитного поля вне образца, поскольку у антиферромагнетика такое поле, как и намагниченность, равно нулю. Существование антиферромагнитных доменных структур объясняют тем, что в процессе образования антиферромагнетика при переходе через точку Нееля у разных зародышей антиферромагнитной фазы направления векторов антиферромагнетизма могут быть ориентированы вдоль разных кристаллографических осей. Устойчивость

ориентации векторов антиферромагнетизма в этих направлениях у разных доменов связывают с влиянием примесей и других дефектов кристаллической решетки.

Спиновые волны. Магноны

Спиновые волны – это возмущения магнитного упорядочения ферро-, антиферро- и ферримагнетиков, способные распространяться в виде волн в объеме или на поверхности этих магнитных материалов. Название связано тем, что магнитное упорядочение обычно определяется упорядочением спиновых магнитных моментов атомов и ионов в кристаллической решетке, а элементарным квантовым актом изменения направления атомного магнитного момента является *элементарное возбуждение*, которое состоит в перевороте спина (т. е. в изменении знака проекции этого спина на направление намагниченности решетки или подрешетки) одного или нескольких электронов на частично заполненных атомных оболочках, причем из-за обменного и магнитостатического взаимодействия такое элементарное возбуждение не остается локализованным на ионе, а распространяется по кристаллической решетке в виде *спиновой волны*. При последовательно квантовом микроскопическом описании каждую спинволновую моду можно описывать как *квазичастицу*, называемую *магноном*. Спиновые волны являются магнитным аналогом *упругих волн*, а магноны – аналогом *фононов*, они тоже подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна с нулевым химическим потенциалом, т. е. статистике Планка, как и *фотоны*. Существование спиновых волн в ферромагнетиках было впервые предсказано Ф. Блохом в 1930 году.

Всякий монохроматический волновой процесс представляет собой локально периодический процесс, распространяющийся в пространстве. Так, в кристаллах атомы и ионы совершают локальные периодические упругие колебания около их положений равновесия в своей элементарной ячейке, но из-за упругой связи между ионами соседних ячеек возникает *упругая волна*, которая представляет собой распространяющуюся в пространстве волну огибающей амплитуд локальных колебаний атомов и ионов. Этот процесс можно описывать на языке классической механики, но более общим является квантовое описание.

Физический механизм формирования *спиновых волн* проще всего понять с помощью следующей *полуклассической модели гейзенберговского ферромагнетика*. Будем рассматривать спины $\mathbf{S}_i$ атомов с номерами i в узлах кристаллической ферромагнитной решетки как классические векторы. Локальным периодическим процессом является прецессия спиновых магнитных моментов атомов под действием локального эффективного магнитного поля $\mathbf{H}_{\text{эф},i}$ на атоме, описываемая динамическим уравнением (2.22), которое, заменяя $\mathbf{L} \rightarrow \mathbf{S}_i$, $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}_{\text{эф},i}$, запишем в виде

$$\frac{d\mathbf{S}_i}{dt} = \mu_0 \gamma [\mathbf{H}_{\text{эф},i} \mathbf{S}_i]. \quad (2.93)$$

Напряженность эффективного поля

$$\mathbf{H}_{\text{эф},i} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{эф},i}^* \quad (2.94)$$

равна сумме напряженностей внешнего поля $\mathbf{H}$ и локального молекулярного поля Вейса $\mathbf{H}_{\text{эф},i}^*$. Поле Вейса $\mathbf{H}_{\text{эф},i}^*$ определяется главным образом межатомным обменным взаимодействием, что и задает волновую связь прецессионных движений в разных ячейках кристалла. Рассуждения, проведенные перед формулами (2.68), (2.69), позволяют выразить $\mathbf{H}_{\text{эф},i}^*$ из спинового гамильтониана Гейзенберга (2.38), так как

$$\begin{aligned} \hat{H}_\Gamma &= -2 \sum_{i>j} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = -2(\mu_B)^{-2} \sum_{i>j} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) \mathcal{M}_i \mathcal{M}_j = \\ &= -\mu_0 \sum_i \mathbf{H}_{\text{эф},i} \mathcal{M}_i, \end{aligned} \quad (2.95)$$

где $\mathcal{M}_i = \mu_B \mathbf{S}_i$ – магнитный момент атома, откуда

$$\mathbf{H}_{\text{эф},i}^* = (\mu_0 \mu_B)^{-1} \sum_{j \neq i} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{S}_j. \quad (2.96)$$

Подставляя (2.94) и (2.96) в правую часть (2.93), имеем векторное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\mathbf{S}_i}{dt} = \mu_0\gamma[\mathbf{H}\mathbf{S}_i] + \frac{1}{\hbar} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})[\mathbf{S}_j\mathbf{S}_i]. \quad (2.97)$$

Будем считать, что направления вектора напряженности внешнего магнитного поля и намагниченности совпадают. Введем декартову систему координат с z -осью вдоль вектора напряженности магнитного поля ($H_z = H, H_x = H_y = 0$), проекции (2.97) на координатные оси дают систему трех скалярных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ix}}{dt} &= -\mu_0\gamma HS_{iy} + \frac{1}{\hbar} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})(S_{jy}S_{iz} - S_{jz}S_{iy}), \\ \frac{dS_{iy}}{dt} &= \mu_0\gamma HS_{ix} + \frac{1}{\hbar} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})(S_{jz}S_{ix} - S_{jx}S_{iz}), \\ \frac{dS_{iz}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}(\mathbf{R}_{ij})(S_{jx}S_{iy} - S_{jy}S_{ix}). \end{aligned} \quad (2.98)$$

Прямой проверкой нетрудно убедиться, что эта система уравнений имеет решение вида

$$\begin{aligned} S_{iz} &= S_0 = \text{const}, \quad S_{ix} = A \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}_i), \\ S_{iy} &= A \sin(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}_i), \end{aligned} \quad (2.99)$$

если частота связана с волновым вектором соотношением

$$\omega = \mu_0\gamma H + \frac{S_0}{\hbar} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} J(\mathbf{R})(1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (2.100)$$

Здесь суммирование производится по всем узлам решетки, определяемым радиусами-векторами $\mathbf{R}$ относительно узла, расположенного в начале координат, и использовано то, что обменный интеграл $J(\mathbf{R})$ – четная функция от $\mathbf{R}$, а $\sin \mathbf{k}\mathbf{R}$ – нечетная, поэтому $\sum_{\mathbf{R} \neq 0} J(\mathbf{R}) \sin \mathbf{k}\mathbf{R} = 0$;

A – модуль отклонения спина от z -оси, в классической векторной

модели величина $\sqrt{S_0^2 + A^2} = M_0 / n\mu_B$ есть спин парамагнитного атома, где M_0 – намагниченность насыщения, n – концентрация парамагнитных атомов. Из (2.99) видно, что в каждом узле атомный спин прецессирует с частотой ω вокруг z -оси. При $\mathbf{k} \neq 0$ фазы прецессионных движений спинов в узлах $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ различаются на величину $\Delta\varphi = \mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, равную разности углов поворота этих спинов вокруг z -оси в момент времени t , что описывается бегущей волной (2.99) неоднородной прецессии, которая и есть *спиновая волна* (рис. 2.20).

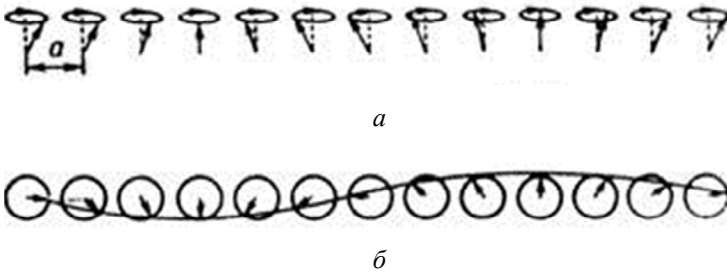


Рис. 2.20. Спиновая волна в линейной цепочке спинов:

a – вид цепочки спинов в перспективе (сбоку); $б$ – вид цепочки спинов сверху; волна изображена линией, проходящей через концы спиновых векторов [6]

При $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{H} \neq 0$ все спины (и их сумма, т. е. полная намагниченность) прецессируют вокруг направления магнитного поля в одной фазе с частотой $\omega_0 = \mu_0 \gamma H$, это явление называют *ферромагнитным резонансом*. Формула (2.100) дает закон дисперсии $\omega = \omega(\mathbf{k})$, т. е. зависимость частоты от волнового вектора спиновых волн, для рассматриваемой модели ферромагнетика. В отсутствие внешнего магнитного поля $\mathbf{H} = 0$ для кубической решетки с атомной постоянной a в приближении ближайших соседей из (2.100) имеем

$$\omega = \frac{2}{\hbar} S_0 J(a) (3 - \cos k_x a - \cos k_y a - \cos k_z a). \quad (2.101)$$

Видно, что частоты спиновых волн лежат в пределах полосы $0 \leq \omega \leq 12\hbar^{-1}S_0J(a)$, а вектор $\mathbf{k}$ должен рассматриваться как *квазиволновой вектор*, лежащий в пределах зоны Бриллюэна, его направление задает направление распространения спиновой волны. Закон дисперсии (2.101) напоминает закон дисперсии блоховских электронов в приближении сильной связи. Для очень длинных спиновых волн $ka \ll 1$ выражение (2.100) приводит к квадратичному закону дисперсии, так, (2.101) сводится к формуле

$$\omega = \frac{1}{\hbar} S_0 J(a) a^2 k^2. \quad (2.102)$$

Следует отметить, что рассмотренная модель ферромагнетика и спиновых волн, в которой спины атомов считаются классическими векторами, имеет главным образом демонстрационный и оценочный характер. В реальных системах *спины частиц всегда являются принципиально квантовыми объектами*, характеризующимися *операторами спинов* и их *собственными значениями*. Квантовая теория спиновых волн включает решение квантово-механических уравнений для спиновой части волновой функции и энергий стационарных состояний магнитоупорядоченной системы с учетом обменных взаимодействий (вместо классических динамических уравнений прецессии) и приводит к представлению о *магнонах как квазичастицах с энергиями* $\varepsilon = \hbar\omega(\mathbf{k})$ и *квазиимпульсами* $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. При этом в рамках квантовой модели гейзенберговского ферромагнетика (5.38) для магнонов остается справедливым закон дисперсии (2.100)–(2.102).

В магнитоупорядоченных кристаллах обычно главную роль во взаимодействии между магнитными моментами атомов и образовании спиновых волн играет обменное взаимодействие, которое изотропно относительно однородного поворота магнитных моментов атомов, однако энергия магнона и спектр спиновых волн также зависят и от более слабых релятивистских взаимодействий (с постоянным магнитным полем, как первый член в (2.100), спин-орбитального, магнитодипольного взаимодействий, определяющих магнитную анизотропию).

Если в элементарной ячейке магнитоупорядоченного кристалла имеется N парамагнитных атомов, т. е. кристалл имеет N магнитных подрешеток (в двухподрешеточном антиферромагнетике $N = 2$), то в

таком кристалле могут существовать N ветвей спиновых волн, соответствующих N сортам магнонов с разными законами дисперсии $\omega = \omega_i(\mathbf{k})$, $i = 1, 2, \dots, N$. Аналогично упругим волнам эти ветви могут быть акустическими и оптическими. Частоты *акустических* спиновых волн стремятся к нулю ($\omega(\mathbf{k}) \rightarrow 0$) с ростом длины волны $\lambda = 2\pi/k \rightarrow \infty$ ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) в пренебрежении малыми релятивистскими взаимодействиями. У одноподрешеточного ферромагнетика имеется всего одна акустическая мода, в которой частота пропорциональна квадрату волнового вектора $\omega \sim J(a)a^2k^2/\hbar$ при $ka \ll 1$ (см. (2.102)), у двухподрешеточного антиферромагнетика имеются две акустические моды с линейным законом дисперсии $\omega \sim J(a)ak/\hbar$ при $ka \ll 1$. У многоподрешеточного антиферромагнетика (или ферримангнетика) число акустических спинволновых мод ≤ 3 , а остальные моды являются *оптическими*, т. е. у них с ростом длины волны $\lambda = 2\pi/k \rightarrow \infty$ ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) частоты стремятся к ненулевым значениям $\omega_i(\mathbf{k}) \rightarrow \omega_i(0) \sim J(a)/\hbar$, которые равны частотам однородной прецессии вокруг некоторого направления в кристалле. Энергии магнонов и ширины магнонных энергетических зон обычно порядка $\hbar\omega \approx S_0J(a)$ [см. (2.101)] и составляют $10^{-3} \dots 10^{-2}$ эВ.

Акустические спиновые волны, длина волны которых велика по сравнению с размерами кристаллической элементарной ячейки $ka \ll 1$, можно рассматривать как классические волны намагниченности в непрерывной магнитоупорядоченной среде, аналогично акустическим упругим волнам макроскопических деформаций и напряжений. При этом локальным периодическим процессом является прецессия классического магнитного момента $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ малой (по сравнению с размером всего образца) области кристалла вокруг направления локального эффективного поля Вейса (2.69), зависящего от $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$. Прецессия означает вращение вектора $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{M}_0$ отклонения локального магнитного момента малой области $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, называемого *плотностью магнитных моментов (локальной намагниченностью)* ферромагнетика или подрешетки антиферромагнетика от его равновесного значения $\mathbf{M}_0$, направленного вдоль вектора намагниченности ферромагнетика или подрешетки антиферромагнетика. Такое отклонение

возникает из-за переворота некоторого количества спинов на ионах в этой области. Прецессионные движения соседних малых областей связаны, прежде всего, обменным взаимодействием, а спиновая волна является распространяющейся в пространстве волной огибающей прецессионных отклонений локальных магнитных моментов малых областей $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{m}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$, где $\mathbf{m}_0$ – комплексная амплитуда, компоненты которой задают поляризацию спиновой волны. Классическое описание динамики этих *низкочастотных* процессов основано на решении динамического уравнения *Ландау–Лифшица*

$$\frac{d\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{dt} = \mu_0 \gamma [\mathbf{H}_{\text{эф}}(\mathbf{r}, t) \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)], \quad (2.103)$$

которое в отличие от модельного уравнения (2.93) является *точным* в своей области применимости. В отсутствие внешнего магнитного поля ($\mathbf{H} = 0$) локальное эффективное поле Вейса в отличие от (2.69) теперь зависит от $\mathbf{r}$ и t , а также включает дополнительные члены, пропорциональные вторым производным $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ по координатам (их происхождение аналогично появлению слагаемых $\Delta\eta(\mathbf{r})$ в выражении (1.29) теории фазовых переходов из-за учета градиентных слагаемых $(\nabla\eta(\mathbf{r}))^2$ в свободной энергии пространственно-неоднородной системы, здесь параметр порядка $\eta(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, например, в кубическом ферромагнитном кристалле

$$\mathbf{H}_{\text{эф}}(\mathbf{r}, t) = \Lambda \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) + \alpha \sum_j \frac{\partial^2 \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial x_j^2}, \quad (2.104)$$

где феноменологические эффективные обменные параметры есть величины порядка $\Lambda \sim J(a)a^3/\mu_B^2$, $\alpha \sim \Lambda a^2 \sim J(a)a^5/\mu_B^2$, а величина обменного интеграла определяет температуру Кюри T_C (или Нееля T_N) фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние $J(a) \sim k_B T_C$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Подстановка $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ в (2.103) и линеаризация по малым ($\mathbf{m}_0 \ll \mathbf{M}_0$) добавкам $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{m}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$, $\mathbf{m}_0 \perp \mathbf{M}_0$, позволяет при $ka \ll 1$ *строго*

вывести законы дисперсии классических спиновых волн $\omega \sim J(a)a^2k^2/\hbar$ для ферромагнетика и $\omega \sim J(a)ak/\hbar$ для двухподрешеточного антиферромагнетика, а также описать структуру этих прецессионных спиновых волн.

В реальных веществах спиновые волны всегда затухают за некоторое характерное время релаксации, называемое для магнонов *временем жизни* $\tau_i = \tau_i(\mathbf{k})$. Время жизни магнонов определяется диссипационными процессами рассеяния магнонов на различных дефектах кристалла, магнон-магнонными, магнон-фононными и прочими взаимодействиями. Однако при низких температурах $T \ll T_C$ (T_N) время жизни магнонов велико и при $\omega_i(\mathbf{k}) \gg \tau_i^{-1}(\mathbf{k})$ магноны образуют квантовый идеальный газ. Аналогично фотонам и фононам магноны подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна, в термодинамическом равновесии среднее число магнонов с частотой $\omega_i(\mathbf{k})$ описывается распределением Планка

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i(\mathbf{k})/k_B T} - 1}, \quad (2.105)$$

что позволяет вычислять температурные зависимости магнонных вкладов в термодинамические и кинетические характеристики магнетиков, например, в теплоемкости, намагниченности, магнитные восприимчивости, коэффициенты теплопроводности, проводимости, затухания разных волн, взаимодействующих с магнонами, и пр.

При $T = 0$ магнитоупорядоченные решетки или подрешетки полностью намагничены и магнонов нет, но с повышением температуры полное число магнонов резко возрастает, что вызывает уменьшение намагниченности подрешеток. Для *ферромагнетиков* с квадратичным законом дисперсии $\omega \sim J(a)a^2k^2/\hbar$ число магнонов N_ϕ и магнонный вклад в теплоемкость ΔC_ϕ увеличиваются с температурой как $N_\phi \sim \Delta C_\phi \sim (T/T_C)^{3/2}$, а намагниченность убывает по закону Блоха:

$$M(T) = M_{\text{нас}} \left[1 - \tilde{\beta} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right], \quad (2.106)$$

где $M_{\text{нас}} = M(0)$ – намагниченность насыщения, а $\tilde{\beta}$ – постоянная, характерная для данного вещества. Для *антиферромагнетиков* с линейным законом дисперсии $\omega \sim J(a)ak / \hbar$ число магнонов $N_{\text{аф}}$ и магнонный вклад в теплоемкость $\Delta C_{\text{аф}}$ чаще всего растут с температурой как $N_{\text{аф}} \sim \Delta C_{\text{аф}} \sim (T / T_N)^3$ (подобно вкладу акустических фононов), а модуль вектора антиферромагнетизма $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ (разность намагниченностей $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ подрешеток) убывает как $L(T) = L(0) - \tilde{\beta}_1 (T / T_N)^2$, где $\tilde{\beta}_1$ – постоянная.

Эти свойства подтверждаются экспериментами в низкотемпературной области $T \ll T_C$ (или $T \ll T_N$) магнитоупорядоченных веществ, а также опытами по неупругому рассеянию нейтронов, электронов и света, сопровождающемуся рождением или уничтожением магнонов в этих веществах.

Задачи

Задача 1. Используя теорию Вейса–Ланжевена, оценить постоянную молекулярного поля Вейса Λ для железа, считая известными температуру Кюри $T_C = 1043$ К, магнитный момент атома $2,8\mu_B$ и концентрацию $n = 10^{29} \text{ м}^{-3}$.

Решение. Согласно модели молекулярного поля Вейса внутреннее или молекулярное поле Вейса будет $\mathbf{H}^* = \Lambda \mathbf{M}$. Тогда согласно теории Вейса на магнитный момент атома в ферромагнетике действует эффективное магнитное поле (2.69) $\mathbf{H}_{\text{эф}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}^* = \mathbf{H} + \Lambda \mathbf{M}$.

Для невзаимодействующих магнитных моментов парамагнетика было получено, что намагниченность вещества будет складываться из проекций магнитных моментов отдельных атомов (молекул) $|\mathcal{M}_i|$ на направление поля (2.47). И тогда результирующая намагниченность $|\mathbf{M}| = n |\mathcal{M}_i| L(\beta)$ (2.49), где $L(\beta) = \text{cth } \beta - \frac{1}{\beta}$ – функция Ланжевена, аргумент которой равен $\beta = B |\mathcal{M}_i| / k_B T = \mu_0 H |\mathcal{M}_i| / k_B T$. Определим намагниченность ферромагнетика по этой же формуле Ланжевена

(2.49), учитывая взаимодействие магнитных моментов. Тогда вместо внешнего поля $\mathbf{H}$ подставим эффективное магнитное поле (2.69) и

получим уравнение (2.70) $\frac{M}{M_{\text{нас}}} = \frac{M}{n |\mathcal{M}_i|} = L(\beta)$, где аргумент равен

$\beta = \mu_0 H_{\text{эф}} |\mathcal{M}_i| / (k_B T) = \mu_0 (H + \Lambda M) |\mathcal{M}_i| / (k_B T)$, а $M_{\text{нас}} = n |\mathcal{M}_i|$ – намагниченность насыщения. Но, с другой стороны, из (2.71) намагни-

ченность можно выразить как $\frac{M}{M_{\text{нас}}} = \frac{k_B T}{\mu_0 n \Lambda |\mathcal{M}_i|^2} \beta - \frac{H}{n \Lambda |\mathcal{M}_i|}$. Гра-

фическое решение системы уравнений (2.70)–(2.71) в отсутствие внешнего поля дает выражение для температуры Кюри (2.74)

$T_C = \frac{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2 \Lambda}{3k_B}$. Из выражения для температуры Кюри можно найти

постоянную Вейса $\Lambda = \frac{3k_B T_C}{\mu_0 n |\mathcal{M}_i|^2}$. Подставляя численные значения,

получим $6 \cdot 10^{-4}$ (Тл · м)/А.

Задача 2. Определить намагниченность разреженного газа во внешнем магнитном поле с индукцией 2 Тл при температуре $T = 300$ К, молекулы которого обладают магнитным моментом $M_i = 2,5\mu_B$. Концентрация молекул газа $n = 10^{20}$ м⁻³.

Решение. Взаимодействием между магнитными моментами молекул в разреженном газе можно пренебречь, газ будет парамагнитным. Намагниченность разреженного газа во внешнем магнитном поле можно определить из формулы Ланжевена (2.49) $|\mathbf{M}| = n |\mathcal{M}_i| L(\beta)$.

Так как $\beta = B |\mathcal{M}_i| / (k_B T) \approx 1,12 \cdot 10^{-2} \ll 1$, то выражение для намагниченности принимает вид (2.52)

$$|\mathbf{M}| = \frac{B n |\mathcal{M}_i|^2}{3k_B T} \approx 8,65 \cdot 10^{-6} \text{ А / м.}$$

Задача 3. Определить удельную парамагнитную восприимчивость атомарного кислорода в основном состоянии при температуре $T = 1500$ К в слабом магнитном поле.

Решение. Удельную парамагнитную восприимчивость можно определить из (2.20) $\chi_\rho = \frac{\chi}{\rho}$, где $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ – объемная парамагнитная восприимчивость, а ρ – плотность вещества. Намагниченность газа во внешнем магнитном поле определяется выражением (2.56) $|\mathbf{M}| = n g_J \mu_B J B_J(\alpha)$, где $\alpha = \mu_0 g_J \mu_B J H / k_B T$, в слабом магнитном поле $\alpha \ll 1$. Тогда выражение намагниченности имеет вид (2.58)

$$|\mathbf{M}| = \frac{\mu_0 n \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T} H.$$

Следовательно, парамагнитная восприимчивость в слабом магнитном поле будет равна $\chi = \frac{\mu_0 n \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T}$, где g_J – фактор Ланде, для определения которого необходимо вычислить суммарные орбитальный $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ и спиновый $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ моменты импульса и полный момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ атомарного кислорода. Основное состояние атома кислорода O^8 имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^4$, и соответственно правилу Хунда для этого состояния суммарный спиновый момент атома будет $S = 1$, суммарный орбитальный момент $L = 1$ и полный момент атома $J = L + S = 2$. Тогда фактор Ланде $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{2(2+1) + 1(1+1) - 1(1+1)}{2 \cdot 2(2+1)} = \frac{3}{2}$.

В итоге имеем выражение для удельной парамагнитной восприимчивости $\chi_\rho = \frac{\mu_0 n \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T \rho} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T m_0}$, где $m_0 = \rho / n$ – атомная масса кислорода. Подстановка численных данных дает

$$\chi_\rho = \frac{4\pi \cdot 10^{-7} (9,27 \cdot 10^{-24})^2 (3/2)^2 2(2+1)}{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 15,999 \cdot 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1500} \approx 8,835 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

ГЛАВА 3

СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектриками (изоляторами) называют вещества, которые плохо проводят электрический ток по сравнению с проводниками. В диэлектриках почти все заряды связаны в атомах или молекулах, в них почти нет или очень мало свободных зарядов. В атомах и достаточно симметричных молекулах (типа H_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 ,...) заряды электронов и атомных ядер распределены относительно центра масс настолько симметрично, что их суммарный дипольный момент равен нулю, такие молекулы называют *неполярными*; в менее симметричных молекулах (например, $NaCl$, H_2O , NH_3 ,...) положительные и отрицательные ионы смещены относительно друг друга, такие молекулы обладают ненулевым собственным дипольным моментом, и их называют *полярными*.

При внесении диэлектрического вещества в не очень сильное внешнее электрическое поле это поле не разрывает связанные заряды (не отрывает электроны от атомов и не разделяет молекулы на разнозарядные ионы), а лишь слегка смещает или поворачивает положительные и отрицательные заряды относительно друг друга. В результате этого у атомов и молекул возникает или изменяется (хотя бы по ориентации) электрический дипольный момент, т. е. происходит или изменяется *поляризация атомов и молекул*, которая вызывает появление или изменение суммарного дипольного момента в любом объеме вещества – *поляризацию вещества*.

Диэлектриками являются многие твердые кристаллические и аморфные вещества, жидкости, в которых мало свободных ионов и электронов, неионизованные газы, состоящие в основном из нейтральных атомов и молекул. В кристаллических диэлектриках нижняя незаполненная зона проводимости отделена от верхней полностью заполненной валентной зоны широкой энергетической щелью $> 2...3$ эВ,

преодолеть которую из-за теплового возбуждения при обычной температуре электроны не могут (вещества с более узкой щелью принято относить к полупроводникам, а у металлов зоны проводимости частично заполнены уже при температуре абсолютного нуля). Тем не менее в диэлектриках всегда имеется какое-то малое количество относительно свободных зарядов, причем у твердых диэлектриков электронная проводимость в обычных условиях мала, а основной является ионная проводимость, когда собственные или примесные ионы под действием электрического поля в среднем направленно перескакивают между своими положениями равновесия в кристалле. При этом большую роль играют дефекты кристаллической решетки – ионы интенсивнее перескакивают через положения вакансий и междоузлий. Ионная проводимость имеет активационный характер: вероятность ионных перескоков с преодолением потенциальных барьеров между разными положениями равновесия сильно увеличивается при повышении температуры. По сравнению с проводниками удельное сопротивление диэлектриков очень велико: $\sim 10^{10} \dots 10^{19}$ Ом · м. При высокой температуре или в достаточно сильном электрическом поле атомы и молекулы ионизируются и диэлектрик превращается в проводник. Очень сильное электрическое поле вызывает пробой диэлектрика с лавинообразным увеличением количества свободных зарядов.

Поляризация

Электрическое поле вызывает появление или изменение дипольного момента тела. У диэлектриков поляризация связана с деформацией неполярных молекул и возникновением у них дипольного момента или с переориентацией и изменением дипольного момента полярных молекул. Электрическое состояние диэлектрика характеризуется *вектором поляризации* $\mathbf{P}$, определяемым как средний суммарный дипольный момент единицы объема

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \overline{\sum_i \mathbf{p}_i} = \frac{1}{V} \overline{\sum_i e_i \mathbf{r}_i}, \quad (3.1)$$

где $\mathbf{p}_i = e_i \mathbf{r}_i$ – электрический дипольный момент i -й частицы с зарядом e_i (электрона, ядра атома, иона), находящейся в точке $\mathbf{r}_i$, сумми-

рование производится по заряженным частицам в объеме V , а черта означает статистическое усреднение. Для электрически нейтральной системы $\sum_i e_i = 0$ сумма (3.1) не зависит от выбора начала отсчета векторов $\mathbf{r}_i$.

Внешнее электрическое поле $\mathbf{E}$ изменяет поляризацию вещества $\mathbf{P}$, и в средах без дисперсии имеет место функциональная связь $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$. Пока электрическое поле $\mathbf{E}$ достаточно слабое по сравнению с внутриатомным полем, функцию $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ можно разложить в ряд по $\mathbf{E}$ и ограничиться линейным приближением, что для изотропных сред дает выражение

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E}, \quad (3.2)$$

где $\mathbf{P}_0 = \mathbf{P}(0)$ – *вектор собственной (спонтанной) поляризации*, он не зависит от внешнего электрического поля и отличен от нуля в некоторых средах, например, в сегнетоэлектрических веществах со спонтанным электрическим упорядочением или в пьезоэлектриках при приложении к ним механического напряжения. Коэффициент $\kappa = \varepsilon_0^{-1} (\partial P / \partial E)_{E=0}$ называется *диэлектрической восприимчивостью* вещества, $\varepsilon_0 = (4\pi \cdot 9)^{-1} \cdot 10^{-9}$ Ф/м $= 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума). В средах с $\mathbf{P}_0 = 0$ выражение (3.2) записывают в виде

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E}. \quad (3.3)$$

Вектор электрической индукции (вектор электрического смещения) $\mathbf{D}$ определяется как

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (3.4)$$

что после подстановки в него (3.3) дает

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \kappa) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}. \quad (3.5)$$

Величина $\varepsilon = 1 + \kappa$ называется *диэлектрической проницаемостью вещества*. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая восприимчивость, как и вектор поляризации $\mathbf{P}$, являются основными характеристиками электрических свойств диэлектрика.

В анизотропных средах векторы поляризации и напряженности внешнего электрического поля неколлинеарны, так как вектор $\mathbf{P}$ зависит от ориентации вектора $\mathbf{E}$ относительно координатных осей (например, кристаллической решетки), поэтому предыдущие выражения и величины имеют тензорный характер:

$$P_i = P_{0i} + \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \kappa_{ij} E_j, \quad (3.6)$$

$$D_i = D_{0i} + \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} E_j, \quad (3.7)$$

где ε_{ij} и κ_{ij} – компоненты *тензора диэлектрической проницаемости* и *тензора диэлектрической восприимчивости* соответственно, индексы $i, j = 1, 2, 3$ нумеруют компоненты тензоров и векторов. Слагаемые P_{0i} являются компонентами вектора $\mathbf{P}_0$, а $D_{0i} = \varepsilon_0 P_{0i}$.

Диэлектрическая проницаемость – важнейшая характеристика диэлектрического вещества, она связана со многими физическими свойствами вещества, и ее сравнительно нетрудно измерить. Электростатическая диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз ослабляется взаимодействие внешних зарядов в веществе, а динамическая (высокочастотная) диэлектрическая проницаемость определяет оптические свойства вещества. В диэлектрических газах и непроводящих жидкостях, в кристаллах с ионной, атомной и молекулярной связью, а также в некоторых кристаллах с ковалентной связью атомов диэлектрическая проницаемость может быть выражена через *поляризуемость* отдельных атомов, ионов и молекул в постоянном или переменном электрическом поле. Поляризуемость можно рассчитать или оценить с помощью сравнительно простых моделей, причем в не очень сильном поле вклады в поляризуемость от разных механизмов складываются. Ниже мы рассмотрим основные виды и механизмы статической и динамической поляризуемости атомов, ионов и молекул, а затем перейдем к обсуждению свойств диэлектрической проницаемости вещества. Отдельно будет показано, что в ионных кристаллах в инфракрасном диапазоне динамическая диэлектрическая проницаемость

определяется не независимыми колебаниями отдельных ионов, а упругими волнами оптических ветвей спектра.

Для описания поляризации металлов и полупроводников учета только атомной поляризуемости далеко недостаточно. Поляризация этих веществ в основном определяется коллективными свойствами электронов проводимости, которые сильно экранируют внешнее электрическое поле. Теоретическое описание такой поляризации тоже можно вести на языке динамической диэлектрической проницаемости, которая в этом случае эквивалентна динамической проводимости.

Локальное поле и поле Лоренца

Локальное электрическое поле, действующее на отдельную молекулу в объеме диэлектрика, значительно отличается от величины макроскопического электрического поля, так как на каждую молекулу действуют также поля окружающих ее молекул, которые, в свою очередь, меняются под действием внешнего поля. Напряженность локального поля $E_{\text{лок}}$ можно представить как суперпозицию среднего макроскопического электрического поля E , поля Лоренца E_L и поля ближайших соседей E_1 :

$$E_{\text{лок}} = E + E_L + E_1. \quad (3.8)$$

Для определения физического смысла полей E_L и E_1 мысленно опишем вокруг рассматриваемой молекулы диэлектрика сферу настолько большого радиуса R , чтобы за пределами сферы диэлектрик можно было считать однородной сплошной средой (рис. 3.1). *Поле Лоренца* E_L называется поле, создаваемое в центре этой сферы связанными зарядами, индуцированными на поверхности сферы со стороны поляризованного диэлектрика. Поверхностная плотность таких индуцированных связанных зарядов $\rho_{S \text{ связ}}$ равна нормальной к поверхности сферы составляющей вектора поляризации вещества $P_n = \rho_{S \text{ связ}}$. Поле ближайших соседей E_1 – это поле, создаваемое на рассматриваемой молекуле всеми молекулами, входящими в пределы описываемой сферы. В анизотропных кристаллах расчет поля E_1 представляет собой сложную задачу. Однако в диэлектрических изотропных средах суммарную напряженность поля ближайших соседей E_1

можно считать равной нулю вследствие сферической симметрии полости. Это справедливо для газов, жидкостей и кубических кристаллов, образованных из неполярных молекул. Ограничимся таким случаем, считая, что локальное поле отличается от макроскопического электрического поля $\mathbf{E}$ только на поле Лоренца $\mathbf{E}_L$.

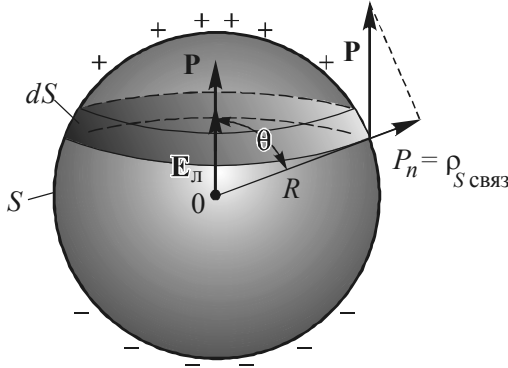


Рис. 3.1. Сфера и поле Лоренца

Для расчета поля Лоренца поместим начало сферической системы координат в центр сферы и направим полярную ось z вдоль вектора поляризации среды $\mathbf{P}$. Если через θ обозначить полярный угол к элементу сферической поверхности (рис. 3.1), то поверхностная плотность связанных зарядов на этом элементе будет равна $\rho_{S \text{ связ}} = P_n = P \cos \theta$, а электрическое поле, создаваемое ими в центре сферы, направлено параллельно вектору $\mathbf{P}$, его абсолютная величина дается интегралом

$$E_L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_S \frac{\rho_{S \text{ связ}} \cos \theta dS}{R^2}. \quad (3.9)$$

Элемент площади поверхности сферы в сферической системе координат равен $dS = 2\pi R^2 \sin \theta d\theta$, и интегрирование дает следующий результат для поля Лоренца:

$$E_L = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (3.10)$$

Таким образом, на молекулу в диэлектрике действует эффективное локальное поле

$$\mathbf{E}_{\text{лок}} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} . \quad (3.11)$$

Именно это поле поляризует отдельные атомы и молекулы. Выразив из (3.3) вектор поляризации $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E}$ и подставив в (3.11), получим связь между напряженностями локального и среднего макроскопического полей

$$\mathbf{E}_{\text{лок}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E} . \quad (3.12)$$

Из (3.12) видно, что для сред с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \sim 1$ локальное поле практически не отличается от среднего макроскопического поля $\mathbf{E}_{\text{лок}} \approx \mathbf{E}$, но для сред с $\varepsilon \gg 1$ имеем $\mathbf{E}_{\text{лок}} \gg \mathbf{E}$.

Коэффициент поляризуемости молекул и уравнение Клаузиуса–Моссотти

Коэффициентом поляризуемости (поляризуемостью) α отдельной неполярной молекулы называется коэффициент в соотношении

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{лок}} \quad (3.13)$$

между средним электрическим дипольным моментом $\mathbf{p}$ молекулы и индуцирующим его появление локальным полем $\mathbf{E}_{\text{лок}}$.

Если в единице объема имеется n одинаковых молекул, то вектор поляризации вещества равен

$$\mathbf{P} = n \mathbf{p} = \varepsilon_0 n \alpha \mathbf{E}_{\text{лок}} . \quad (3.14)$$

Соотношение (3.14) совместно с (3.11) образует систему уравнений, исключая из которой $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ и подставляя вектор поляризации $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E}$, получим *формулу Клаузиуса–Моссотти*

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} n \alpha , \quad (3.15)$$

устанавливающую связь между диэлектрической проницаемостью вещества, поляризуемостью α и концентрацией молекул n . Если вещество состоит из молекул разного сорта, то в двух предыдущих формулах множитель $n\alpha$ следует заменить суммой $\sum n_j\alpha_j$ по сортам молекул j и уравнение Клаузиуса–Моссотти принимает вид

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \sum_j n_j \alpha_j, \quad (3.16)$$

где индекс j нумерует сорта молекул, участвующих в поляризации. Отсюда следует, что

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{2}{3} \sum_j n_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3} \sum_j n_j \alpha_j}. \quad (3.17)$$

Формулы Клаузиуса–Моссотти (3.16) и (3.17) имеют весьма приближенный характер и применимы только к веществам, для которых с достаточной степенью точности справедливы модельные соотношения (3.9)–(3.14).

Основные виды поляризуемости

Термин *поляризуемость* используют не только как сокращенное название *коэффициента поляризуемости*, но и как *понятие*, обозначающее способность вещества приобретать *электрический дипольный момент $\mathbf{p}$* в расчете на один атом, ион или молекулу под действием электрического поля $\mathbf{E}$. Существуют разные физические механизмы и виды поляризуемости. Любая поляризуемость связана со структурой электронных волновых функций в атомах и молекулах, а также с типом химической связи, определяющими перераспределение плотности заряда ядер и электронов в молекулах под воздействием внешнего электрического поля. В неполярных молекулах поляризуемость – это результат деформации электронных оболочек молекулы во внешнем поле (*электронная поляризация*), в молекулах с ионной связью – результат сдвига ионов противоположного знака относительно друг друга

(ионная поляризация) и деформации электронных оболочек. В газах, жидкостях и диэлектрических твердых телах, состоящих из молекул, обладающих собственным дипольным моментом, поляризуемость является статистически усредненным результатом ориентации имеющих дипольных моментов преимущественно вдоль внешнего электрического поля (ориентационная или дипольно-релаксационная поляризация). В общем случае в конкретном веществе полная поляризуемость представляет собой сумму электронной, ионной, ориентационной и других поляризуемостей.

Расчет из микроскопических принципов поляризуемостей молекул, атомов и ионов, а также вектора поляризации, диэлектрических восприимчивостей и проницаемостей вещества представляет собой сложную задачу квантовой механики и статистической физики. При этом оказывается, что формулы, получаемые в результате таких расчетов, в наиболее важных предельных случаях принципиально слабо отличаются от аналогичных формул, которые можно вывести в рамках полуклассических представлений теории ориентационной поляризуемости Дебая–Ланжевена и лоренцевской теории дисперсии в диэлектриках. В силу своей простоты и наглядности эти теории широко используются для практических оценок и в образовательном процессе. Обсудим основные положения этих теорий.

Ориентационная поляризуемость

Ориентационную поляризуемость веществ, состоящих из полярных молекул, которые обладают собственными дипольными моментами $\mathbf{p}$, теоретически изучил П. Дебай в 1912 году. По физической природе и математическому описанию поляризуемость полярных веществ аналогична ориентационному парамагнетизму Ланжевена, который описан в главе 2. Механизм такой поляризуемости состоит в том, что в постоянном электрическом поле дипольные моменты полярных молекул ориентируются вдоль силовых линий поля, но ориентирующему действию поля препятствует тепловое движение молекул, создающее хаотическую ориентацию дипольных моментов, а в твердых телах и жидкостях – еще и взаимодействие молекул между собой.

При включении внешнего электрического поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{лок}}$, направленного вдоль оси z , собственные дипольные моменты полярных

молекул $\mathbf{p}$ приобретают потенциальную энергию $U = -\mathbf{p}\mathbf{E} = -p_z E = -pE \cos \theta$, где $p_z = p \cos \theta$ – проекция $\mathbf{p}$ на ось z , а θ – угол между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{E}$. Термодинамическое среднее значение дипольного момента, приходящегося на одну молекулу $\overline{\mathbf{p}}$, будет параллельно $\mathbf{E}$, а его расчет с помощью классического распределения Больцмана по углу θ совершенно аналогичен расчету ланжевеновской намагниченности (2.48):

$$\begin{aligned} |\overline{\mathbf{p}}| = |p_z| = \overline{p \cos \theta} &= p \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-\frac{pE \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{pE \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta} = \\ &= p \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\beta \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta \cos \theta} \sin \theta d\theta}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

где теперь безразмерный параметр $\beta = pE/k_B T$. Результат интегрирования дает функцию Ланжевена (2.50) $L(\beta) = \text{cth } \beta - \beta^{-1}$:

$$|\overline{\mathbf{p}}| = pL(\beta). \quad (3.19)$$

В обычных условиях слабых полей и высоких температур $\beta = pE/k_B T \ll 1$ справедливо приближенное равенство $L(\beta) \approx \beta/3$, поэтому

$$|\overline{\mathbf{p}}| = p \frac{\beta}{3} = \frac{p^2 E}{3k_B T}, \quad (3.20)$$

откуда по определению $|\overline{\mathbf{p}}| = \epsilon_0 \alpha_{0\text{дип}} E$ получаем выражение *ориентационной дипольной поляризуемости в постоянном поле*

$$\alpha_{0\text{дип}} = \frac{p^2}{3\varepsilon_0 k_B T}, \quad (3.21)$$

которое аналогично закону Кюри (2.53) для парамагнитной восприимчивости. Видно, что ориентационная дипольная поляризуемость полярных молекул прямо пропорциональна квадрату дипольного момента молекулы и убывает с ростом температуры обратно пропорционально T . В области очень сильных полей и низких температур $\beta \rightarrow \infty$ и $L(\beta) \rightarrow 1$ средний дипольный момент (3.19) стремится к насыщению $|\bar{\mathbf{p}}| = p$.

При воздействии переменного электрического поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ сравнительно низкой частоты ω возникают вынужденные колебания векторов ориентационной поляризации и дисперсия (т. е. зависимость от частоты ω) ориентационной поляризуемости и поляризации. Динамика этого процесса описывается релаксационным *кинетическим уравнением*

$$\frac{d\bar{\mathbf{p}}}{dt} = -\frac{\bar{\mathbf{p}}}{\tau_{\text{дип}}} + a \mathbf{E}, \quad (3.22)$$

где $\tau_{\text{дип}}$ — время релаксации, т. е. время установления равновесного значения ориентационной поляризации после включения поля или исчезновения поляризации после выключения поля; $a \mathbf{E}$ — сопряженная с $\bar{\mathbf{p}}$ обобщенная вынуждающая «сила», пропорциональная напряженности электрического поля; a — некоторый коэффициент соответствующей размерности, величина которого определяется статистикотермодинамическими условиями воздействия электрического поля на средний дипольный момент $\bar{\mathbf{p}}$. Режим установившихся вынужденных колебаний описывается решением

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{\tau_{\text{дип}} a \mathbf{E}}{1 - i\omega\tau_{\text{дип}}}, \quad (3.23)$$

откуда получаем *частотную зависимость ориентационной поляризуемости*

$$\alpha_{\omega \text{ дип}} = \frac{\alpha_{0 \text{ дип}}}{1 - i\omega\tau_{\text{дип}}}, \quad (3.24)$$

где $\alpha_{0 \text{ дип}} = \tau_{\text{дип}} a / \varepsilon_0$ – статическая дипольная поляризуемость при $\omega=0$, из ее сравнения с (3.21) получаем выражение для введенного коэффициента $a = p^2 / (3\tau_{\text{дип}} k_B T)$. Отделяя в (3.24) действительную $\alpha'_{\text{дип}}$ и мнимую $\alpha''_{\text{дип}}$ части $\alpha_{\omega \text{ дип}} = \alpha'_{\text{дип}} + i\alpha''_{\text{дип}}$, получаем выражения

$$\alpha'_{\text{дип}} = \frac{\alpha_{0 \text{ дип}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{дип}}^2}, \quad \alpha''_{\text{дип}} = \frac{\alpha_{0 \text{ дип}} \omega \tau_{\text{дип}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{дип}}^2}. \quad (3.25)$$

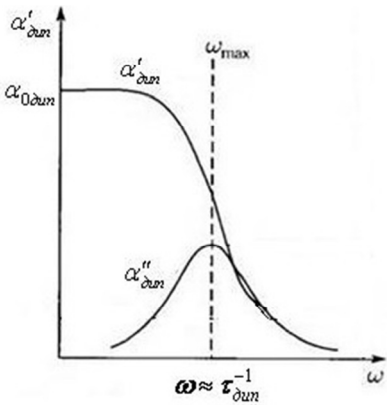


Рис. 3.2. Частотные зависимости действительной и мнимой частей низкочастотной поляризуемости диэлектрика

Их графики типичны для релаксационных процессов и показаны на рис. 3.2, величина $\alpha'_{\text{дип}}$ равна $\alpha_{0 \text{ дип}}$ при $\omega=0$ и плавно спадает до нуля в области вблизи значений частоты $\omega \approx \tau_{\text{дип}}^{-1}$, а величина $\alpha''_{\text{дип}}$ имеет максимум при $\omega \approx \tau_{\text{дип}}^{-1}$ и пропорциональна мощности диссипационных потерь при ориентационных колебаниях.

Значения времени дипольно-ориентационной (дебаевской) релаксации $\tau_{\text{дип}}$ существенно зависят от температуры и других факторов и лежат в широком диапазоне

$10^{-12} \dots 10^{-2}$ с. В газообразных средах дипольно-релаксационные процессы сравнительно слабо инерционны и $\tau_{\text{дип}} \sim 10^{-12} \dots 10^{-11}$, в конденсированных средах они более замедленные: в жидкостях $\tau_{\text{дип}} \sim 10^{-11} \dots 10^{-9}$ с, а в твердых телах из-за сильного взаимодействия

молекулярных диполей с окружением время ориентационной релаксации еще более велико: $\tau_{\text{дип}} \sim 10^{-8} \dots 10^{-6}$ с, вплоть до $\tau_{\text{дип}} \sim 10^{-4} \dots 10^{-2}$ с в ионных кристаллах с дефектами и неоднородностями.

Классическая лоренцевская теория дисперсии поляризуемости

Электроны, ядра атомов и ионы в молекулах или в кристаллической решетке не могут находиться в состоянии покоя, а постоянно совершают почти периодические колебательные или вращательные движения с высокой частотой. Поэтому Х.А. Лоренц предложил рассматривать связанные заряды в веществе как гармонические осцилляторы, которые могут совершать вынужденные колебания под действием силы, создаваемой переменным электромагнитным полем. Такие процессы слабо инерционные и достаточно быстрые по сравнению с временами релаксации к термодинамическому равновесию, поэтому их можно описывать законами механики. Это означает, что на связанную частицу с зарядом q и массой m , находящуюся в точке $\mathbf{r}$ относительно ее положения равновесия, действует квазиупругая возвращающая сила $\mathbf{F} = -m\omega_0^2 \mathbf{r}$, удерживающая связанный заряд при его смещении $\mathbf{r}$ из точки равновесия и определяющая частоту его собственных колебаний ω_0 ; на частицу действует также пропорциональная скорости движения заряда $\dot{\mathbf{r}}$ тормозящая сила $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -\gamma m \dot{\mathbf{r}}$, аналогичная силе вязкого трения с эффективным коэффициентом трения γ . Коэффициент вязкого трения γ характеризует диссипационные потери энергии за счет взаимодействия частицы с ее окружением. Величина $\tau = 1/\gamma$ называется временем релаксации колебаний, она равна промежутку времени, за которое собственные колебания экспоненциально затухают. Кроме того, на частицу действует переменное гармоническое электрическое поле $\mathbf{E}_{\text{лок}} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, изменяющееся с частотой ω и создающее вынуждающую силу $\mathbf{F}_{\text{вын}} = q\mathbf{E}_{\text{лок}} = q\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. Для такой частицы уравнение второго закона Ньютона имеет вид

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -m\omega_0^2 \mathbf{r} - m\gamma \dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.26)$$

Установившиеся вынужденные колебания частоты ω описываются решением

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.27)$$

с комплексной амплитудой

$$\mathbf{r}_0 = \frac{q\mathbf{E}_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} . \quad (3.28)$$

Если в веществе имеются разные связанные частицы с зарядами q_i и массами m_i , которые описываются гармоническими осцилляторами, характеризуемыми собственными частотами ω_{0i} и коэффициентами трения γ_i , то вынужденные колебания i -го заряда описываются выражением

$$\mathbf{r}_i = \frac{q_i}{m_i} \frac{\mathbf{E}_{\text{лок}}}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} . \quad (3.29)$$

При смещении заряда q_i возникает дипольный момент $\mathbf{p}_{\omega i} = q_i \mathbf{r}_i = \varepsilon_0 \alpha_{\omega i} \mathbf{E}_{\text{лок}}$ (3.13), откуда получаем комплексный *коэффициент динамической поляризуемости*, определяемый колебаниями частиц i -го сорта

$$\alpha_{\omega i} = \frac{q_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{1}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} . \quad (3.30)$$

Зависимость величины $\alpha_{\omega i}$ от частоты действующего поля ω называют *временной дисперсией* (или просто *дисперсией*) этой величины. При $\omega=0$ имеем *статическую поляризуемость*, определяемую статическим смещением частицы i -го сорта из положения равновесия под действием постоянного электрического поля

$$\alpha_i = \alpha_{0i} = \frac{q_i^2}{\varepsilon_0 m_i \omega_{0i}^2} , \quad (3.31)$$

которая получается из (3.26) в равновесии $\omega = 0$, $\ddot{\mathbf{r}}_i = 0$, $\dot{\mathbf{r}}_i = 0$, когда $m\omega_0^2 \mathbf{r}_i = q_i \mathbf{E}_0$. Выражение (3.30) удобно записывать в виде

$$\alpha_{\omega i} = \alpha_{0i} \frac{\omega_{0i}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i}. \quad (3.32)$$

Действительная $\alpha'_{\omega i}$ и мнимая $\alpha''_{\omega i}$ части $\alpha_{\omega i} = \alpha'_{\omega i} + i\alpha''_{\omega i}$ равны

$$\alpha'_{\omega i} = \frac{\alpha_{0i}\omega_{0i}^2(\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_i^2}, \quad \alpha''_{\omega i} = \frac{\alpha_{0i}\omega_{0i}^2\omega\gamma_i}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_i^2}. \quad (3.33)$$

Эти величины демонстрируют резонансное поведение вблизи собственных частот $\omega \approx \omega_{0i}$.

Величина $\alpha'_{\omega i}$ сначала растет с увеличением частоты ω , достигая максимума, затем резко убывает в узкой области частот $|\omega - \omega_{0i}| \sim \gamma_i$ (со сменой знака при $\omega = \omega_{0i}$) до минимального отрицательного значения, а потом плавно возрастает до нуля при $\omega \rightarrow \infty$. Рост $\alpha'_{\omega i}$ с увеличением частоты ω называют *нормальной дисперсией*, а убывание – *аномальной дисперсией*. Величина $\alpha''_{\omega i}$ положительна и существенно отлична от нуля только в области аномальной дисперсии, при малом γ_i она пропорциональна размытой δ -функции $\delta(\omega - \omega_{0i})$. Далеко от резонанса в области частот $|\omega - \omega_{0i}| \gg \gamma_i$ имеем

$$\alpha'_{\omega i} = \frac{\alpha_{0i}\omega_{0i}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2}, \quad \alpha''_{\omega i} = \alpha'_{\omega i} \frac{\omega\gamma_i}{|\omega_{0i}^2 - \omega^2|} \ll \alpha'_{\omega i}. \quad (3.34)$$

Полная поляризуемость атома, иона или молекулы дается суммой выражений (3.30)–(3.34) по i , т. е. по всем заряженным частицам, входящим в состав атома, иона или молекулы. Лоренцевская модель поляризации гармонического осциллятора хорошо описывает электронную и ионную поляризуемость, которые с этой точки зрения различаются лишь физической природой и характерными масштабами численных значений параметров m_i , q_i , ω_{0i} и $\gamma_i = 1/\tau_i$.

Электронная поляризуемость

Электронная поляризуемость связана с тем, что под действием постоянного или переменного внешнего электрического поля электронные оболочки атомов и ионов смещаются относительно ядер. Такая поляризация имеет место во всех веществах независимо от агрегатного состояния, она устанавливается и исчезает в течение очень малого времени релаксации $\tau_{\text{эл}} \sim 10^{-15} \dots 10^{-14}$ с. В этом случае применимы формулы (3.29)–(3.34) с массой $m_i = m = 9 \cdot 10^{-31}$ кг и зарядом $q_i = e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл электрона, резонансные частоты ω_{0i} равны частотам электронных переходов между энергетическими уровнями в атомах и молекулах (в оптическом диапазоне они $\sim 10^{14} \dots 10^{15}$ Гц), а $\gamma_i = 1 / \tau_{\text{эл}}$. Таким образом, динамическая электронная поляризуемость атома или молекулы дается выражением

$$\alpha_{\omega \text{эл}} = \sum_i \alpha_{i \omega \text{эл}} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_i \frac{1}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - (i\omega / \tau_{\text{эл}})}, \quad (3.35)$$

здесь индекс i нумерует частоты переходов между электронными уровнями, а статическая электронная поляризуемость равна

$$\alpha_{0 \text{эл}} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_i \frac{1}{\omega_{0i}^2}. \quad (3.36)$$

Ионная поляризуемость

Ионная поляризуемость обусловлена упругим смещением в электрическом поле разноименно заряженных ионов из их положений равновесия в молекулах и ионных кристаллах. Время установления и затухания ионной поляризации составляет $\tau_{\text{ион}} \sim 10^{-13} \dots 10^{-12}$ с. В этом случае в (3.29)–(3.34) величины $m_i \approx M_{\text{ион}} \sim 10^{-27}$ кг – порядка ионной массы $M_{\text{ион}}$ и $q_i = Ze = Z \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, где Z – зарядовое число ионов, резонансные частоты колебаний ионов $\omega_{0i} \sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц лежат в инфракрасной области спектра, а $\gamma_i = 1 / \tau_{\text{ион}}$.

Так, в двухатомной молекуле с ионной связью (типа NaCl) или в бинарном ионном кристалле, в которых положительные ионы имеют массу M_1 , а отрицательные – M_2 , механическая задача о собственных колебаниях молекулы сводится к задаче о колебаниях одной частицы с массой, равной приведенной массе M задачи двух тел:

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (3.37)$$

В этом случае именно массу $m_i = M$ следует подставить в формулы (3.29)–(3.34), а также в частоту собственных упругих колебаний молекулы $\omega_{0i} = \omega_{\text{ион}} = \sqrt{K / M}$, где K – коэффициент упругости. Тогда статическая ионная поляризуемость (3.30) будет равна

$$\alpha_{0\text{ион}} = \frac{q^2}{\epsilon_0 \omega_{\text{ион}}^2 M} = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon_0 \omega_{\text{ион}}^2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}, \quad (3.38)$$

а динамическая ионная поляризуемость в соответствии с (3.32) может быть оценена по формуле

$$\alpha_{\omega\text{ион}} = \alpha_{0\text{ион}} \frac{\omega_{0i}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - (i\omega/\tau_{\text{ион}})}. \quad (3.39)$$

Комплексная диэлектрическая проницаемость и дисперсия диэлектрической проницаемости. Показатели преломления и затухания электромагнитных волн

В переменном электрическом поле $\mathbf{E}(t)$ изменение поляризации со временем не совпадает с изменением вызывающего ее электрического поля, так как связанные заряды в веществе, совершая собственные квазиколебательные движения, не могут мгновенно и синхронно изменить состояния таких движений из-за различия своих инерционных свойств и конечности скорости распространения поля. Поэтому значения векторов поляризации $\mathbf{P}(t)$ и индукции $\mathbf{D}(t)$ в данный момент времени t определяются значениями $\mathbf{E}(\tau)$ во все предшествующие моменты

времени $-\infty < \tau < t$. Это явление называют *временной дисперсией* и описывают интегральными соотношениями, которые обобщают определения (3.3)–(3.5):

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t d\tau \kappa(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} d\tau \kappa(\tau) \mathbf{E}(t - \tau), \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \varepsilon_0 \mathbf{E}(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t d\tau \kappa(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) = \\ &= \varepsilon_0 \mathbf{E}(t) + \varepsilon_0 \int_0^{\infty} d\tau \kappa(\tau) \mathbf{E}(t - \tau), \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t d\tau \varepsilon(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} d\tau \varepsilon(\tau) \mathbf{E}(t - \tau), \quad (3.42)$$

где введены зависящие от времени диэлектрические восприимчивость $\kappa(t)$ и проницаемость $\varepsilon(t)$, определяемые диэлектрическими свойствами среды. В случае гармонического внешнего электрического поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ последние формулы дают соотношения

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa_{\omega} \mathbf{E}, \quad (3.43)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \kappa_{\omega} \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \kappa_{\omega}) \mathbf{E}, \quad (3.44)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\omega} \mathbf{E}. \quad (3.45)$$

Здесь $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{-i\omega t}$, $\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 e^{-i\omega t}$, а величины κ_{ω} и ε_{ω} есть фурье-образы функций $\kappa(t)$ и $\varepsilon(t)$, их называют *частотно-зависимыми* (или *высокочастотными*) *диэлектрическими восприимчивостью* и *проницаемостью*, а саму зависимость κ_{ω} и ε_{ω} от частоты – их *частотной дисперсией*. Отметим, что соотношения (3.43)–(3.45) справедливы и при действии произвольно зависящего от времени переменного поля $\mathbf{E}(t)$, но тогда в них под $\mathbf{E}$, $\mathbf{P}$ и $\mathbf{D}$ следует понимать фурье-компоненты переменных полей из (3.40)–(3.42), являющихся суперпозициями этих гармонических компонент.

Высокочастотные диэлектрические восприимчивость κ_ω и проницаемость ε_ω связаны соотношением

$$\varepsilon_\omega = 1 + \kappa_\omega \quad (3.46)$$

и являются комплексными величинами,

$$\kappa_\omega = \kappa' + i\kappa'', \quad \varepsilon_\omega = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (3.47)$$

где κ' , ε' и κ'' , ε'' – их действительные и мнимые части. В соответствии с (3.43) и (3.45) это значит, что между гармоническими колебаниями $\mathbf{E}$ и $\mathbf{P}$, а также $\mathbf{E}$ и $\mathbf{D}$ возникают фазовые сдвиги, кроме того, амплитуды колебаний связаны соотношениями $\mathbf{P}_0 = \varepsilon_0 |\kappa_\omega| \mathbf{E}_0$ и $\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 |\varepsilon_\omega| \mathbf{E}_0$, где $|\kappa_\omega| = \sqrt{(\kappa')^2 + (\kappa'')^2}$ и $|\varepsilon_\omega| = \sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}$ – модули κ_ω и ε_ω .

Из уравнений Максвелла следует, что в заданном переменном электрическом поле $\mathbf{E}(t)$ *мощность диэлектрических тепловых потерь в единице объема*, связанных с поддержанием поляризации вещества, есть

$$\bar{\tilde{q}}_E = \overline{\mathbf{E}(t) \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t}}, \quad (3.48)$$

здесь черта означает процедуру усреднения по времени $\bar{f} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$, причем все величины вещественные. Поэтому в простейшем случае гармонического поля частоты ω следует воспользоваться вещественными выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= \frac{1}{2} (\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t}), \quad \mathbf{D}(t) = \frac{1}{2} (\mathbf{D}_0 e^{-i\omega t} + \mathbf{D}_0^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t}), \\ \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} &= -\frac{i\omega}{2} (\mathbf{D}_0 e^{-i\omega t} - \mathbf{D}_0^* e^{i\omega t}). \end{aligned} \quad (3.49)$$

При подстановке (3.49) в (3.48) усреднение по времени дает $\overline{e^{\pm i2\omega t}} = 0$, т. е. при таком гармоническом воздействии имеем

$$\begin{aligned}\bar{q}_E &= -\frac{i\omega}{4}(D_0 E_0^* - D_0^* E_0) = \\ &= -\frac{i\omega}{4}\epsilon_0(\epsilon_\omega - \epsilon_\omega^*)E_0^* E_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon'' \omega |E_0|^2}{2}.\end{aligned}\quad (3.50)$$

Таким образом, величина *диссипируемой энергии пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ''* . Тангенс разности фаз δ между колебаниями **D** и **E** равен отношению мнимой части ϵ_ω к ее действительной части

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.51)$$

и называется *тангенсом диэлектрических потерь*.

Из теории Максвелла также следует, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_ω в немагнитных диссипативных средах определяет основные характеристики распространения электромагнитных волн: *комплексное волновое число k и действительные показатели преломления n и затухания ξ волн*, которые связаны с ней соотношением

$$k = \sqrt{\epsilon_\omega} \frac{\omega}{c} = (n + i\xi) \frac{\omega}{c}, \quad (3.52)$$

причем ветвь корня выбирается так, чтобы n и ξ были положительными. Это означает, что у однородной плоской электромагнитной волны, распространяющейся в направлении оси z и затухающей по экспоненциальному закону, поле изменяется пропорционально $e^{i(kz - \omega t)} = e^{-\omega \xi z / c} e^{i\omega(nz/c - t)}$. Показатель преломления указывает, во сколько раз фазовая скорость $v_\phi = \tilde{c} = c/n$ волны с частотой ω в веществе меньше скорости света в вакууме c , а показатель затухания ξ характеризует длину $c / \xi \omega = \lambda / 2\pi \xi$ (где λ – длина волны в вакууме),

на которой амплитуда поля волны уменьшается в e раз. Показатели преломления и затухания можно выразить через реальную и мнимую части ε_ω , если возвести (3.52) в квадрат:

$$\varepsilon_\omega = \varepsilon' + i\varepsilon'' = n^2 - \xi^2 + i2n\xi, \quad (3.53)$$

откуда получаем систему уравнений $\varepsilon' = n^2 - \xi^2$, $\varepsilon'' = 2n\xi$, решая которую, имеем

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}}, \quad \xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}}. \quad (3.54)$$

Последние формулы описывают частотную дисперсию показателей преломления и затухания.

В *прозрачных средах* $\varepsilon'' = 0$ и $\varepsilon' > 0$, т. е. $\xi = 0$ и $n = \sqrt{\varepsilon'}$. В прозрачных диэлектрических средах, в которых главную роль играет электронная поляризуемость молекул, справедлива *формула Лоренца–Лоренца*

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum_i n_i \alpha'_{i\omega_{\text{эл}}}, \quad (3.55)$$

где $\alpha'_{i\omega_{\text{эл}}}$ – высокочастотная поляризуемость молекул i -го сорта. Эта формула является частным случаем *формулы Клаузиуса–Моссотти* (3.16) для оптических частот.

В *почти прозрачных средах* затухание является слабым ($0 < \varepsilon'' \ll \varepsilon'$) и, раскладывая (3.54) по малому параметру $\varepsilon''/\varepsilon' \ll 1$, имеем

$$n = \sqrt{\varepsilon'} + \frac{1}{8} \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^{3/2}}, \quad \xi = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}}, \quad (3.56)$$

т. е. затухание волны определяется мнимой частью ε'' высокочастотной диэлектрической проницаемости.

Микроскопические модельные оценки поляризации, диэлектрической проницаемости и показателя преломления

Формулы типа формулы Клаузиуса–Моссотти (3.15), в принципе, устанавливают связь между макроскопическими характеристиками вещества, выражаемыми через диэлектрическую проницаемость, и микроскопическими характеристиками атомов, ионов и молекул – их поляризуемостями. В общем случае вклад в полную поляризацию и диэлектрическую проницаемость вносят все механизмы поляризации, присущие данному веществу. Все поляризуемости, описываемые формулами (3.24), (3.35), (3.39), складываются, и при заданной частоте результат определяется наибольшими из них, т. е. величину $\alpha_{\omega} = \alpha_{\omega \text{ дип}} + \alpha_{\omega \text{ ион}} + \alpha_{\omega \text{ эл}}$ следует подставить в формулы типа (3.15)–(3.17) и произвести соответствующие оценки. В реальности эти оценки весьма приблизительны, определение основных механизмов поляризации и соответствующих микроскопических параметров в том или ином частотном диапазоне часто имеет эмпирический, подгоночный характер, позволяя тем не менее понять основные закономерности интересующих нас электростатических и высокочастотных процессов. Качественный характер частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости имеет вид рис. 3.3.

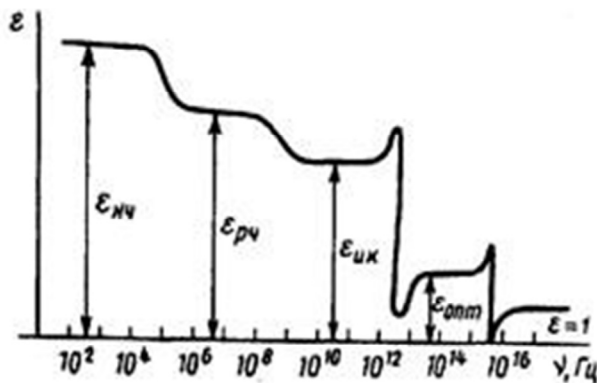


Рис. 3.3. Характерные изменения частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости

В *постоянном и низкочастотном* (НЧ) электрическом поле (до радиочастот (РЧ) и СВЧ $\sim 10^{10}$ Гц) важен вклад всех видов поляризации. Оценки, проведенные с помощью (3.21), (3.36) и (3.38), показывают, что обычно $\alpha_{0\text{ион}} \sim \alpha_{0\text{эл}} \sim (0,1 \dots 10) \cdot 10^{-30}$ м³ порядка атомного объема, но при низких температурах $\alpha_{0\text{дип}}$ может быть значительно больше. В газах концентрация молекул n невелика и диэлектрическая проницаемость слабо отличается от единицы, но в конденсированных веществах $n \sim 10^{29}$ м⁻³ и статическая диэлектрическая проницаемость обычно достигает нескольких единиц, она особенно велика у веществ, состоящих из сильно полярных молекул (у воды $\varepsilon = 81$, у пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков она может достигать значений $\varepsilon \sim 10^3 \dots 10^4$).

Если наиболее велики электронная и ориентационная поляризуемости, то формула Клаузиуса–Моссотти (3.15) для полярного диэлектрика в электростатическом поле, называемая *формулой Ланжевена–Дебая*, принимает вид

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n}{3}(\alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{дип}}) = \frac{n}{3} \left(\alpha_{\text{эл}} + \frac{p^2}{3\varepsilon_0 kT} \right). \quad (3.57)$$

Если основную роль играют электронная и ионная поляризуемости, то электростатическое уравнение Клаузиуса–Моссотти в таком ионном диэлектрике имеет вид

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n}{3}(\alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ион}}) = \frac{n}{3} \left(\alpha_{\text{эл}} + \frac{Z^2 e^2}{\varepsilon_0 \omega_{\text{ион}}^2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right). \quad (3.58)$$

С ростом частоты внешнего поля различные виды поляризации в меру своей инерционности начинают запаздывать относительно изменения поля и перестают вносить вклад в диэлектрическую проницаемость. Сначала исчезают вклады, связанные с движением и накоплением заряженных частиц на границах раздела неоднородных диэлектриков, затем начинают исчезать неупругие релаксационные виды поляризации, к которым относится дипольно-релаксационная поляризация. В диапазоне $10^{11} \dots 10^{15}$ Гц (*инфракрасная область* (ИК)) начинают отставать упругие ионная и дипольная поляризации и в *области оптических*

частот (ОПТ) ($10^{15} \dots 10^{17}$ Гц) успевает установиться только упругая электронная поляризация (рис. 3.3).

В области оптических частот $\mathbf{E}_{\text{лок}} = \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ и при нормальной дисперсии ε_ω не сильно отличается от единицы, поэтому справедливы следующие оценки. Если в некотором веществе n_i – концентрация связанных зарядов типа e_i (обычно $e_i = e$ – заряду электрона), рассматриваемых как гармонические осцилляторы с собственной частотой ω_{0i} , то комплексная высокочастотная диэлектрическая проницаемость вещества дается выражением

$$\varepsilon_\omega = 1 + \sum_i n_i \alpha_{i\omega \text{эл}} = 1 + \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{1}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_i}. \quad (3.59)$$

Разделяя действительную и мнимую части $\varepsilon_\omega = \varepsilon' + i\varepsilon''$, имеем

$$\varepsilon' = 1 + \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{\omega_{0i}^2 - \omega^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_i^2}, \quad (3.60)$$

$$\varepsilon'' = \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{\gamma_i \omega}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_i^2}. \quad (3.61)$$

Величина

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i}} \quad (3.62)$$

называется *плазменной частотой* частиц i -го сорта. При $\omega = 0$ получаем, что $\varepsilon'' = 0$ и статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \equiv \varepsilon'$ больше единицы:

$$\varepsilon = 1 + \sum_i \left(\frac{\omega_{pi}}{\omega_{0i}} \right)^2. \quad (3.63)$$

При очень большой частоте $\omega \gg \omega_{0i} > \gamma_i$ действительная часть проницаемости ведет себя как

$$\varepsilon' = 1 - \sum_i \left(\frac{\omega_{pi}}{\omega} \right)^2, \quad (3.64)$$

а мнимая часть – как

$$\varepsilon'' = \sum_i \frac{\gamma_i}{\omega} \left(\frac{\omega_{pi}}{\omega} \right)^2, \quad (3.65)$$

т. е. при $\omega \rightarrow \infty$ имеем $\varepsilon'' \rightarrow 0$ и диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_\omega = \varepsilon'$ асимптотически приближается к единице снизу. Формула (3.64) дает диэлектрическую проницаемость системы свободных зарядов e_i с концентрациями n_i , она может быть легко выведена сразу, если в (3.26)–(3.30) положить $\omega_0, \omega_{0i} = 0$, и означает, что при очень большой частоте воздействия связанные заряды ведут себя как свободные. При более низких частотах вблизи резонансных значений $\omega \sim \omega_{0i}$ величины $\varepsilon', \varepsilon''$, как и $\alpha'_{эл}, \alpha''_{эл}$, изменяются немонотонно (рис. 3.4); видно, что при малом γ_i величина ε' может даже принимать отрицательные значения в области аномальной дисперсии, образуя полосу непрозрачности. Если затухание пренебрежимо мало ($\gamma_i \rightarrow 0$), то (3.60) и (3.61) переходят в выражения:

$$\varepsilon' = 1 + \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{1}{\omega_{0i}^2 - \omega^2}, \quad (3.66)$$

$$\varepsilon'' = \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \pi \delta(\omega_{0i}^2 - \omega^2), \quad (3.67)$$

где $\delta(\omega_{0i}^2 - \omega^2)$ есть δ -функция своего аргумента (т. е. поглощение энергии происходит только на резонансных частотах), при этом ε' и ε'' приближенно описываются разрывными функциями (штриховые линии на рис. 3.4).

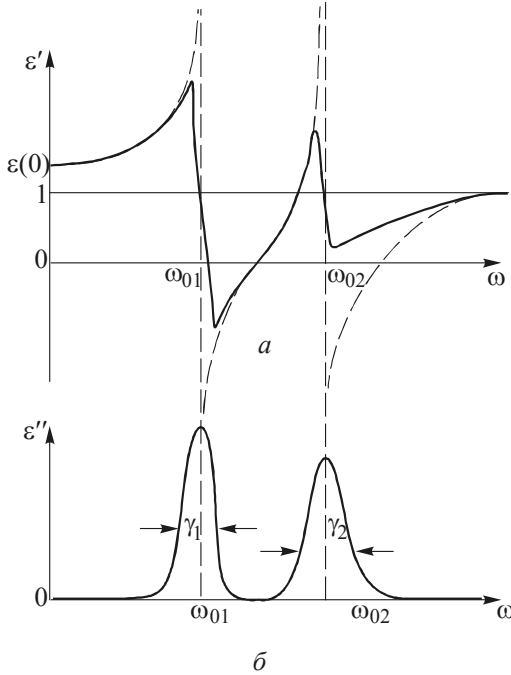


Рис. 3.4. Характерная частотная зависимость ε' и ε''

Выражения (3.60) и (3.61) можно подставить в (3.54) и получить частотную зависимость показателей преломления n и затухания ξ , т. е. описать их дисперсию. Для почти прозрачных сред, в которых $\varepsilon_\omega \approx \varepsilon' \approx 1$, производя разложения до первого порядка по малым величинам $1 - \varepsilon'$ и ε'' (см. (3.60) и (3.61)), имеем

$$n = 1 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{\omega_{0i}^2 - \omega^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_i^2}, \quad (3.68)$$

$$\xi = \frac{1}{2} \varepsilon'' = \frac{1}{2} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varepsilon_0 m_i} \frac{\gamma_i \omega}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_i^2}, \quad (3.69)$$

т. е. вблизи резонансных частот $\omega \approx \omega_{0i}$ коэффициенты преломления (а значит, и фазовая скорость) и затухания (поглощение) волн испытывают аномальную дисперсию: n убывает и $v_\phi = c/n$ возрастает с частотой, а ξ имеет резкие максимумы. При очень большой частоте $\omega \gg \omega_{0i} \gg \gamma_i$, в соответствии с (3.64), (3.65) и (3.54), поглощение в веществах стремится к нулю $\xi \rightarrow 0$, а показатель преломления равен

$$n = \sqrt{\epsilon'} = \sqrt{1 - \sum_i \left(\frac{\omega_{pi}}{\omega} \right)^2}, \quad (3.70)$$

так что любая среда становится прозрачной для электромагнитных волн.

Если общее число частиц-осцилляторов в единице объема равно N , то величина $f_i = n_i/N$ называется «силой осциллятора» i -го типа. Квантово-механическая теория возмущений позволяет рассчитать высокочастотную диэлектрическую проницаемость для соответствующих квантовых моделей строения вещества и процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, вызывающих переходы между стационарными состояниями электронов в атомах и молекулах. Если при этом учитывать наиболее важные дипольные переходы, то полученная в результате частотная зависимость ϵ_ω дается выражениями, имеющими структуру, аналогичную (3.59)–(3.61) с той разницей, что вместо частот осцилляторов ω_{0i} в них входят так называемые *боровские частоты* $\omega_{\alpha\beta} = (\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta)/\hbar$, равные деленным на постоянную Планка $\hbar$ разностям энергетических уровней ϵ_α и ϵ_β электронов, между которыми происходят переходы при поглощении или излучении квантов электромагнитного поля, сумма по номерам осцилляторов i заменяется суммой по номерам энергетических уровней α, β . Под знаком этой суммы в знаменателях вместо γ_i появляются параметры затухания $\gamma_{\alpha\beta}$, связанные с квантовой неопределенностью энергии уровней и обратно пропорциональные времени перехода электрона между уровнями, а в числителях – «силы осцилляторов» $f_{\alpha\beta}$ переходов, заменяющие $f_i = n_i/N$; обе величины $f_{\alpha\beta}$ и $\gamma_{\alpha\beta}$ зависят от засе-

ленностей уровней и пропорциональны квантовым вероятностям переходов электронов между различными уровнями, их можно вычислить на основе соответствующих квантовых моделей.

Оптические свойства ионных кристаллов в инфракрасной области

Процессы динамической поляризации и формирования дисперсии диэлектрической проницаемости ионных кристаллов в инфракрасной области отличаются от аналогичных процессов в газах, жидкостях и аморфных веществах. В кристаллах колебания ионов внутри разных молекул, образующих элементарные ячейки, не являются взаимно независимыми колебаниями с определенной собственной частотой. Колеблющиеся ионы образуют систему связанных гармонических осцилляторов, нормальные моды которой представляют собой упругие волны (фононы), распространяющиеся по кристаллической решетке. Эти волны синхронизируют колебания ионов, их частоты ω зависят от квазиволновых векторов $\mathbf{k}$ упругих волн $\omega = \omega(\mathbf{k})$ и лежат в инфракрасной области. В достаточно симметричных кристаллах (например, в кубических) упругие волны разделяются на продольные и поперечные волны. Элементарная ячейка ионного кристалла содержит не менее двух ионов с зарядами разного знака, образующими дипольные моменты. Спектр упругих волн такого кристалла имеет оптические ветви, в которых колебания дипольных моментов могут резонансным образом взаимодействовать с электромагнитными волнами близких частот и длин волн. Длина волны видимого и инфракрасного излучения λ много больше размера элементарной ячейки кристалла $a \ll \lambda$, в пределах которой макроскопическое электрическое поле можно считать однородным. В этом разделе мы будем пренебрегать затуханием волн, связанным с диссипацией энергии.

Рассмотрим двухатомный ионный кристалл кубической симметрии типа NaCl. Пусть $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}$ – мгновенные упругие смещения положительных и отрицательных ионов, а $\mathbf{U} = \mathbf{u} - \mathbf{v}$ – вектор относительного смещения подрешеток положительно и отрицательно заряженных ионов. В очень длинных оптических упругих волнах $k \approx 2\pi/\lambda \ll 2\pi/a$ (т. е. $\mathbf{k} \rightarrow 0$) такого кристалла ионы в каждой элементарной ячейке колеблются практически в противофазе, но на большой длине волны

огибающей этих колебаний $\lambda \approx 2\pi / k \gg a$ монохроматические компоненты векторов относительного смещения $\mathbf{U}$, поляризации $\mathbf{P}$ и локального электрического поля $\mathbf{E}$ могут рассматриваться как макроскопические величины, которые взаимно пропорциональны и изменяются во времени и в пространстве согласно закону бегущей волны $\sim e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}$.

В длинноволновом пределе $k \rightarrow 0$ частоты оптических продольных волн ω_L превышают частоты оптических поперечных волн ω_T . Причину этого можно понять из рис. 3.5. В случае поперечных упругих волн электрическое поле ионов почти не влияет на колебания ионов и динамическое уравнение поперечных упругих колебаний $\mathbf{U}_T$ ионов в ячейке имеет следующую структуру:

$$M\ddot{\mathbf{U}}_T = -2C\mathbf{U}_T, \quad (3.71)$$

где C – упругая постоянная, откуда квадрат частоты поперечных колебаний равен $\omega_T^2 = 2C / M$. Однако в случае продольных волн на каждой половине длины волны возникает сильное внутреннее деполяризующее электрическое поле связанных зарядов ионов, колеблющихся вдоль направления распространения волны. Напряженность этого поля направлена против вектора поляризации $\mathbf{E} = -\mathbf{P} / \varepsilon_0$ и создает дополнительную возвращающую силу в динамическом уравнении продольных колебаний $\mathbf{U}_L$ ионов

$$M\ddot{\mathbf{U}}_L = -2C\mathbf{U}_L + q\mathbf{E}, \quad (3.72)$$

где q – эффективный заряд иона, характеризующий индуцированную поляризацию иона и степень ионности связи (в модели жестких ионов он кратен элементарному заряду); упругая постоянная C в кубическом кристалле одинакова для поперечных и продольных смещений ионов.

Считая, что $\mathbf{P} = qn\mathbf{U}_L$, где n – число элементарных ячеек на единицу объема, имеем

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 M}. \quad (3.73)$$

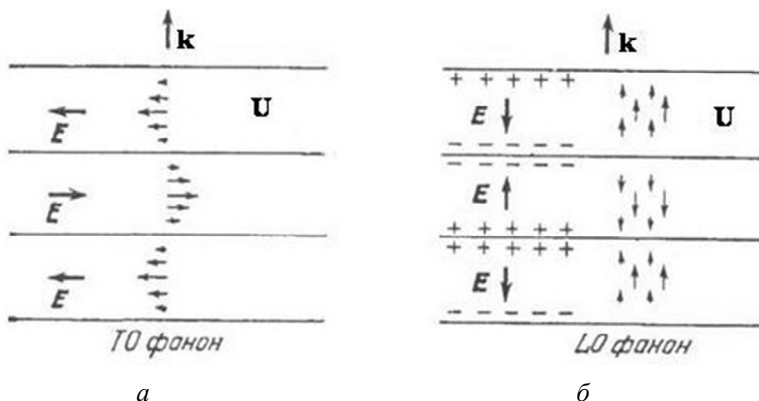


Рис. 3.5. Схематическое изображение колебательных смещений ионов в поперечной (а) и продольной (б) оптических модах относительно волнового вектора (направления распространения волны) [6]

Если на кристалл действует внешнее макроскопическое электрическое поле $\mathbf{E}$ (например, поле электромагнитной волны), то для установления связи между этим полем и макроскопической поляризацией среды $\mathbf{P}$, а также для расчета диэлектрической проницаемости к динамическим уравнениям теории упругости типа (3.71), (3.72) и выражениям для поляризации $\mathbf{P}$ типа (3.1) следует добавить материальные уравнения

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (3.74)$$

и уравнения Максвелла (в диэлектриках в отсутствие свободных зарядов и токов):

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{div } \mathbf{D} = 0, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \quad (3.75)$$

где $\mathbf{B}$ – вектор магнитной индукции, который легко исключить из системы (3.75), что дает волновое уравнение

$$\text{rot rot } \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (3.76)$$

где $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ – скорость света в вакууме. Для волновых полей $\mathbf{B} \sim \mathbf{E} \sim \mathbf{D} \sim \mathbf{P} \sim \mathbf{U} \sim e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}$ дифференциальные уравнения (3.75) и (3.76) дают векторные алгебраические уравнения

$$[\mathbf{k} \times \mathbf{B}] = -\omega \mathbf{D}, \quad [\mathbf{k} \times \mathbf{E}] = \omega \mathbf{B}, \quad \mathbf{kD} = 0, \quad \mathbf{kB} = 0, \quad (3.77)$$

$$[\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}]] + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}. \quad (3.78)$$

Их решают совместно с уравнениями теории упругости в электромагнитном поле. Оказывается, что в ионном кристалле продольные $\mathbf{E}, \mathbf{P}, \mathbf{U} \parallel \mathbf{k}$ (когда $[\mathbf{k} \times \mathbf{E}] = 0$) упругие и электромагнитные волны распространяются почти по тем же динамическим и спектральным закономерностям, как (3.72), (3.73), не вступая в резонансную связь. Однако между поперечными $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{P}, \mathbf{U} \perp \mathbf{k}$ (когда $[\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}]] = -k^2 \mathbf{E}$), упругими и электромагнитными волнами в области частот и волновых векторов вблизи точек пересечения спектральных кривых $\omega = \omega(\mathbf{k})$ этих волн возникает сильная резонансная связь. В результате спектральные кривые сильно искажаются (рис. 3.6) и образуется комбинация поперечных упругих и электромагнитных волн (поперечных оптических фононов и фотонов), которые распространяются по кристаллу как единое нормальное элементарное возбуждение, называемое *поляритоном*. В этом случае поле электромагнитной волны $\mathbf{E}$ активно участвует в расклатке поперечных упругих волн и динамические уравнения (3.71) приобретают вид уравнений (3.72)

$$M\ddot{\mathbf{U}}_T = -2C\mathbf{U}_T + q\mathbf{E}, \quad (3.79)$$

которые с учетом $\mathbf{P} = qn\mathbf{U}_T$ для монохроматических компонент можно записать в виде

$$-\omega^2 P + \omega_T^2 P = \frac{nq^2}{M} E, \quad (3.80)$$

а волновое уравнение (3.78) дает

$$-k^2 c^2 E + \omega^2 E = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0} P. \quad (3.81)$$

Условием совместности системы линейных уравнений (3.80) и (3.81) является равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \omega_T^2 & nq^2/M \\ \omega^2/\epsilon_0 & \omega^2 - k^2 c^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.82)$$

Решая это биквадратное уравнение, получаем закон дисперсии *поляритонов*

$$\omega_{1,2}^2(k) = \omega_L^2 + c^2 k^2 \pm \sqrt{(\omega_L^2 + c^2 k^2)^2 - \omega_T^2 c^2 k^2}, \quad (3.83)$$

где ω_L^2 дается выражением (3.73). График зависимости $\omega_{1,2}(k)$ показан на рис. 3.6. Имеется две ветви поперечных волн: нижняя ветвь соответствует фотонам при малых ω и k , переходя к поперечным упругим фононам с частотой ω_T при больших k , верхняя ветвь соответствует поперечным упругим фононам частоты ω_L при малых k , переходя к фотонам при больших ω и k . В диапазоне частот $\omega_T < \omega < \omega_L$ существование поперечных волн невозможно.

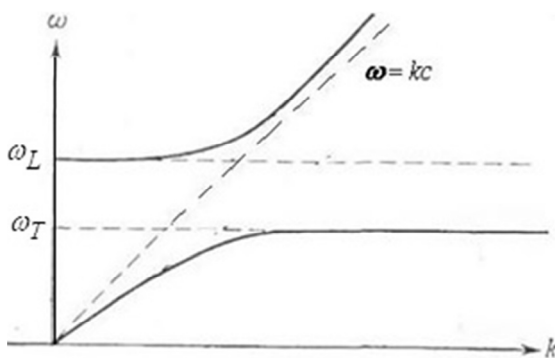


Рис. 3.6. Закон дисперсии поляритонов

Из (3.80) получаем вклад поляритонных процессов в диэлектрическую восприимчивость $\kappa(\omega) = P/(\varepsilon_0 E)$ и в диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega) = 1 + \kappa(\omega)$, для которой имеем выражение

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 M} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (3.84)$$

Обычно сюда добавляют статический вклад (3.63) от электронной поляризуемости на оптических частотах, обозначаемый как $\varepsilon(\infty)$, заменяя им единицу, и записывают результат в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 M} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (3.85)$$

справедливом во всей области инфракрасных частот. При частоте $\omega = 0$ отсюда имеем выражение для электростатической диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 M} \frac{1}{\omega_T^2}, \quad (3.86)$$

которое позволяет исключить $nq^2/M\varepsilon_0 = \omega_L^2 - \omega_T^2$ (см. 3.73) из (3.85) и представить $\varepsilon(\omega)$ в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_T^2 \varepsilon(0) - \omega^2 \varepsilon(\infty)}{\omega_T^2 - \omega^2} = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (3.87)$$

Отсюда вытекают два важных следствия: 1) из выражения в правой части видно, что нули диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega) = 0$ определяют частоты продольных оптических фононов ω_L , а полюса $\varepsilon(\omega) = \infty$ – частоты поперечных оптических фононов ω_T , в диапазоне частот $\omega_T < \omega < \omega_L$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ отрицательна, то есть показатель преломления $n = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ – мнимый и электромагнитные волны не могут проникать внутрь кристалла (рис. 3.6–3.7), диапазон частот $\omega_T < \omega < \omega_L$ называется *полосой остаточных лучей*;

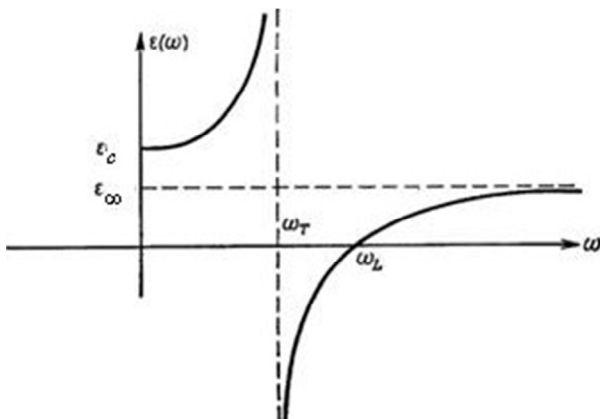


Рис. 3.7. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости в бинарном ионном кристалле без учета затухания

2) из выражения в средней части видно, что для выполнения $\varepsilon(\omega_L) = 0$ должна быть равна нулю разность $\omega_T^2 \varepsilon(0) - \omega_L^2 \varepsilon(\infty) = 0$, т. е. должно выполняться соотношение *Лиддена–Сакса–Теллера*

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \quad (3.88)$$

Это соотношение довольно хорошо выполняется для ионных кубических кристаллов с двумя атомами в элементарной ячейке.

Пьезоэлектрики, пироэлектрики и сегнетоэлектрики

В некоторых диэлектрических или полупроводниковых кристаллах, при упругих деформациях и напряжениях, в частности под давлением, может возникнуть поляризация с образованием вектора $\mathbf{P}_0$ даже без внешнего электрического поля [см. выражения (3.2) и (3.6)]. Это физическое явление называется (прямым) *пьезоэффектом*, а вещества, в которых наблюдается пьезоэффект, называются *пьезоэлектриками*. В некоторых кристаллах, образованных из полярных молекул, спонтанная поляризация $\mathbf{P}_0$ существует и без упругого воздействия, но она

непрерывно изменяется с температурой, поэтому такие вещества называются *пироэлектриками*. Все пироэлектрики являются пьезоэлектриками. *Сегнетоэлектриками* называются пироэлектрики, у которых спонтанная поляризация $\mathbf{P}_0$ существует только в некотором температурном диапазоне ниже характерной *критической температуры* T_C , она исчезает (обычно при нагревании) в виде фазового перехода из полярной *сегнетоэлектрической фазы* в неполярную *параэлектрическую фазу*.

С точки зрения теории симметрии пространственных кристаллических групп *пьезоэффект* возможен только в кристаллах, элементарная ячейка которых не обладает центром симметрии, поэтому *пьезоэлектрики* могут принадлежать только к 20 кристаллическим классам из существующих 32 классов. Среди 20 пьезоэлектрических классов 10 классов содержат кристаллы, в которых имеется полярное направление (ось), не изменяющееся при всех преобразованиях симметрии точечной группы кристалла. Это позволяет таким кристаллам иметь спонтанный пироэлектрический порядок, т. е. иметь зависящий от температуры ненулевой вектор поляризации $\mathbf{P}_0$ в полярном направлении, если в элементарной ячейке кристалла центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Некоторые из пироэлектриков являются сегнетоэлектриками.

В *пьезоэлектриках* существует и *обратный пьезоэлектрический эффект*, заключающийся в появлении механических деформаций под действием электрического поля. Пьезоэлектрические эффекты количественно характеризуются *пьезоэлектрическими модулями (константами)*, т. е. совокупностью коэффициентов (образующих тензоры соответствующего ранга $\mathbf{d}$, $\mathbf{e}$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$) в линейных тензорных соотношениях типа

$$\mathbf{P} = \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \varepsilon_0 \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{u} + \varepsilon_0 \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{E} \quad (3.89)$$

для прямого *пьезоэлектрического эффекта*, либо

$$\boldsymbol{\sigma} = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{P} + \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{u}, \quad \mathbf{u} = -\mathbf{b} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.90)$$

для обратного *пьезоэлектрического эффекта*, где $\mathbf{P}$ – вектор поляризации; $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля; $\boldsymbol{\sigma}$ и $\mathbf{u}$ – тензоры механического напряжения и деформации; $\boldsymbol{\lambda}$ и $\mathbf{s}$ – тензоры упругости;

κ – тензор диэлектрической восприимчивости, жирной точкой обозначено тензорное произведение. Все пьезоэлектрические модули связаны друг с другом линейными термодинамическими соотношениями, поэтому для описания пьезоэффектов можно ограничиться какой-либо одной совокупностью коэффициентов, например $\mathbf{d}$, достигающих значений $\sim (10 \dots 10^3) \cdot 10^{-12}$ Кл /Н. Пьезоэлектрическим эффектом обладают также некоторые искусственно создаваемые некристаллические *пьезоэлектрические материалы* (пьезокомпозиты, пьезокерамики, пьезополимеры, специально обработанная древесина и т. п.).

Кроме *пьезоэлектрического* эффекта всегда имеет место родственный ему эффект *электрострикции*, который заключается в возникновении деформации, пропорциональной *квадрату* вектора поляризации или напряженности приложенного электрического поля. Электрострикция объясняется смещением полем ионов, образующих диэлектрик, и имеет место во всех, даже центрально симметричных, кристаллах, а также в изотропных средах. В отличие от линейного по полю пьезоэффекта электрострикционная деформация не изменяет знак при изменении направления электрического поля, а при обратном пьезоэффекте обеспечивает лишь малые квадратичные по полю добавки к деформациям.

Физико-химическая природа и симметрия *пироэлектрических кристаллов* таковы, что средние положения равновесия разнозарядных ионов в элементарной ячейке кристалла обеспечивают существование отличного от нуля дипольного момента ячейки и спонтанной поляризации кристалла. Основной причиной температурной зависимости поляризации (как и теплового расширения кристалла) является изменение с температурой средних расстояний между ионами, а значит, и дипольного момента ячейки, из-за ангармонизма тепловых колебаний ионов и нелинейности соответствующих им упругих волн, причем вклад дают как акустические, так и оптические ветви спектра упругих волн. При этом в не слишком широком температурном интервале зависимость спонтанной поляризации от температуры обычно можно считать почти линейной (что не относится к сегнетоэлектрическим пироэлектрикам вблизи критических температур T_C , см. ниже). При изменении температуры пироэлектрического кристалла на величину ΔT изменение спонтанной поляризации $\Delta \mathbf{P}_0$ характеризуется выражением

$$\Delta \mathbf{P}_0 = \gamma \Delta T, \quad (3.91)$$

где $\gamma = \partial \mathbf{P}_0 / \partial T$ – вектор, компоненты которого называются *пироэлектрическими коэффициентами*. Величины пироэлектрических коэффициентов γ зависят от механических условий на границах образца (закреплен или свободен образец, т. е. испытывает ли он внешние механические напряжения).

Существует и обратный пироэлектрическому *электрокалорический эффект*, который заключается в изменении температуры T кристалла при изменении его поляризации или при наложении электрического поля E . Действительно, для пироэлектрического образца фиксированного объема можно записать первый закон термодинамики в виде

$$dG = -SdT - PdE, \quad (3.92)$$

где $S = -(\partial G / \partial T)_E$ – энтропия образца; $P = -(\partial G / \partial E)_T$ – поляризация. Дифференциал свободной энергии dG является полным при условии $\partial^2 G / \partial T \partial E = \partial^2 G / \partial E \partial T$, что позволяет выразить пироэлектрические коэффициенты как производные энтропии по соответствующим компонентам электрического поля

$$\gamma = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (3.93)$$

Отсюда следует, что пироэлектрические коэффициенты характеризуют также изменение энтропии кристалла во внешнем электрическом поле, поэтому в достаточно слабом поле имеет место линейное соотношение между напряженностью поля и вызванным им изменением энтропии $\Delta S = \gamma E$. Теплоемкость кристалла равна $C = T \partial S / \partial T \approx T \Delta S / \Delta T$, откуда получаем формулу для *изменения температуры образца в электрическом поле*:

$$\Delta T = \frac{T \Delta S}{C} = \frac{T}{C} \gamma E. \quad (3.94)$$

Экспериментальное наблюдение пироэлектрического эффекта связано с определенными трудностями. Наличие спонтанной поляризации $\mathbf{P}_0$ приводит к появлению макроскопических связанных элек-

трических зарядов с плотностью $\rho_{\text{св}}$ в тех точках кристалла, в которых $\mathbf{P}_0$ зависит от координат $\text{div}\mathbf{P}_0 = -\rho_{\text{св}}$, в частности, на гранях кристалла имеются связанные заряды (на концах краевых диполей) с поверхностной плотностью, равной нормальной компоненте вектора поляризации $\rho_{\text{св,пов}} = P_{0,n}$, а внутри и вне кристалла должно появиться электрическое поле, создаваемое этими зарядами и зависящее от формы кристалла, аналогичное магнитному полю постоянных магнитов. Однако эти поверхностные связанные заряды и их поле притягивают к себе свободные заряды противоположного знака, которые всегда имеются хотя бы в малой концентрации в окружающем пространстве (например, свободные ионы и электроны в воздухе) и внутри кристалла, поэтому в действительности за короткое время всегда происходит их адсорбция и нейтрализация поверхностного связанного заряда такими свободными зарядами, а макроскопическое электрическое поле как внутри диэлектрика, так и снаружи исчезает. Для измерения величины поляризации и пьезоэлектрических коэффициентов перпендикулярные полярной оси поверхности образца покрывают проводящими электродами (металлизируют их) и измеряют изменение разности потенциалов между обкладками образовавшегося конденсатора либо, вставляя образец между обкладками конденсатора, включенного в цепь переменного тока, изменяют температуру образца со скоростью, большей скорости нейтрализации свободными зарядами и измеряют соответствующие изменения тока в цепи.

Пьезоэлектрические и пьезоэлектрические материалы находят широкое применение в пьезоэлектрических и пьезоэлектрических датчиках, в пьезопреобразователях, полосовых фильтрах, резонаторах, линиях задержки, ВЧ акустооптических модуляторах; устройствах нелинейной оптики и электроники, в системах визуализации ИК-изображений, в акустических устройствах на поверхностных объемных волнах и т. д.

Сегнетоэлектрики. *Сегнетоэлектриками* называются кристаллические диэлектрики или полупроводники, обладающие ниже некоторой критической температуры T_C спонтанной поляризацией, которая способна меняться под действием внешнего электрического поля, а также давления и температуры. При повышении температуры выше критической T_C в отсутствие электрического поля поляризация исчезает в форме фазового перехода вещества из *сегнетоэлектрической*

фазы (т. е. из *полярной*, менее симметричной фазы, в которой дипольные моменты элементарных ячеек ориентированы в среднем параллельно друг другу) в *параэлектрическую фазу* (т. е. в *неполярную*, более симметричную фазу, в которой дипольные моменты элементарных ячеек ориентированы хаотично). Термин «сегнетоэлектрик» происходит от названия *сегнетовой соли* (двойной соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ винной кислоты), в кристаллах которой в 1921 году впервые были обнаружены электрические свойства, подобные свойствам ферромагнетиков (спонтанная поляризация, фазовый переход в неупорядоченное состояние и гистерезисные явления), поэтому критическую температуру T_C также называют диэлектрической температурой Кюри, а в англоязычной литературе сегнетоэлектрики называют *ферроэлектриками* (*ferroelectrics*).

Фазовый переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу всегда связан с некоторым спонтанным искажением кристаллической структуры, понижающим ее симметрию. Если это искажение структуры такое же, как при воздействии внешнего электрического поля на кристалл в параэлектрической фазе, то такие сегнетоэлектрики называют *собственными*. Если же сегнетоэлектрическая поляризация возникает как вторичный эффект, сопровождающий некоторый структурный фазовый переход в кристаллической решетке, который не может быть вызван электрическим полем, то такие сегнетоэлектрики называют *несобственными*.

В разных сегнетоэлектриках фазовые переходы могут быть фазовыми переходами второго рода или первого рода, близкими ко второму. Для феноменологического описания свойств сегнетоэлектриков в окрестности таких фазовых переходов обычно используется теория фазовых переходов Ландау (глава 1). Параметр порядка η может быть однокомпонентной или многокомпонентной величиной.

В *собственных* одноосных сегнетоэлектриках параметром порядка является непосредственно проекция поляризации $\eta = P$ (у спонтанной поляризации сегнетоэлектриков обычно опускают индекс ноль $P_0 \equiv P$) на полярную ось, а аналог разложения (1.15) свободной энергии записывают в виде (рис. 3.8)

$$G = G_0 + \frac{\alpha}{2}(T - T_C)P^2 + \frac{b}{4}P^4 + \frac{d}{6}P^6 - EP. \quad (3.95)$$

Член шестого порядка позволяет описывать фазовые переходы первого рода в отсутствие электрического поля (если $b < 0$, $d > 0$, то свободная энергия $G(P)$, кроме минимума $P = 0$, имеет дополнительные минимумы $P \neq 0$, которые становятся абсолютными при $T < T_C$, что соответствует скачкообразному фазовому переходу первого рода из состояния с $P = 0$ в состояние с $P \neq 0$). Анализ такого фазового перехода при $E = 0$ проведен в конце главы 1 в виде задачи 2.

Последний линейный член описывает взаимодействие поляризации с внешним электрическим полем напряженности E , при его учете правый локальный минимум на рис. 3.8 становится глубже левого, что показывает энергетическую выгоду поляризации вдоль поля.

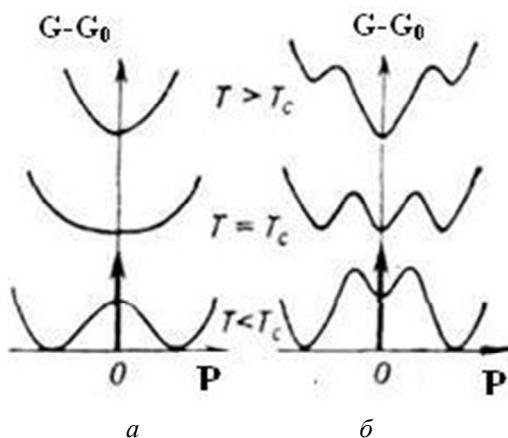


Рис. 3.8. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса от параметра порядка в отсутствие поля:

a – для разложения $G(P)$, ограниченного членами четвертого порядка; b – для разложения $G(P)$ ограниченного членами шестого порядка

Однако если $b > 0$, то членом шестого порядка можно пренебречь и имеет место непрерывный фазовый переход второго рода (рис. 3.8, a) [см. (1.15)–(1.27)]. При этом определяемое из минимума термодинами-

ческого потенциала Гиббса равновесное значение спонтанной поляризации для собственных сегнетоэлектриков дается формулой (1.19)

$$P \approx \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_C - T)}{b}} \quad \text{при } T < T_C. \quad (3.96)$$

Диэлектрическая проницаемость (и восприимчивость $\varepsilon = 1 + \kappa \approx \kappa \gg 1$) в собственных сегнетоэлектриках при фазовом переходе второго рода изменяются по закону Кюри–Вейса (1.27) $\varepsilon \sim |T - T_C|^{-1}$ (рис. 3.9, а). Диэлектрическая проницаемость может достигать в точке Кюри очень больших значений (10^4 и выше). Вблизи точки такого фазового перехода часто возрастают флуктуации поляризации. Представителями собственных сегнетоэлектриков являются сегнетова соль (переход второго рода) и титанат бария BaTiO_3 (переход первого рода).

В *несобственных* сегнетоэлектриках параметром порядка является не поляризация, а некоторая многокомпонентная величина, чаще всего связанная со смещением атомов при переходе в полярную фазу. Свободная энергия *несобственных* сегнетоэлектриков может быть разложена по комбинациям степеней компонент параметра порядка, инвариантным относительно преобразований группы симметрии полярной фазы, например, для некоторой системы с двухкомпонентным параметром порядка можно записать:

$$G = G_0 + \frac{\alpha}{2}(T - T_C)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{b_1}{4}(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{b_2}{2}(\eta_1\eta_2)^2 - g\eta_1\eta_2P - EP, \quad (3.97)$$

где η_1 и η_2 – компоненты параметра порядка, а все коэффициенты разложения не зависят от температуры, за исключением коэффициента перед членом $(\eta_1^2 + \eta_2^2)$, который изменяет знак при $T = T_C$. Член $g\eta_1\eta_2P$ описывает взаимодействие параметра порядка и поляризации. Равновесные значения поляризации и параметра порядка для таких сегнетоэлектриков получаются минимизацией потенциала Гиббса по

всем этим параметрам. В данном случае при $T < T_C$ для равновесных значений получаются соотношения

$$\eta_1^2 = \eta_2^2 = \frac{\alpha(T_C - T)}{2\beta_1 + \beta_2}, \quad (3.98)$$

$$P \sim \eta_1 \eta_2 \sim T_C - T. \quad (3.99)$$

Диэлектрическая проницаемость в несобственных сегнетоэлектриках испытывает скачок в точке фазового перехода. Типичный представитель несобственных сегнетоэлектриков – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

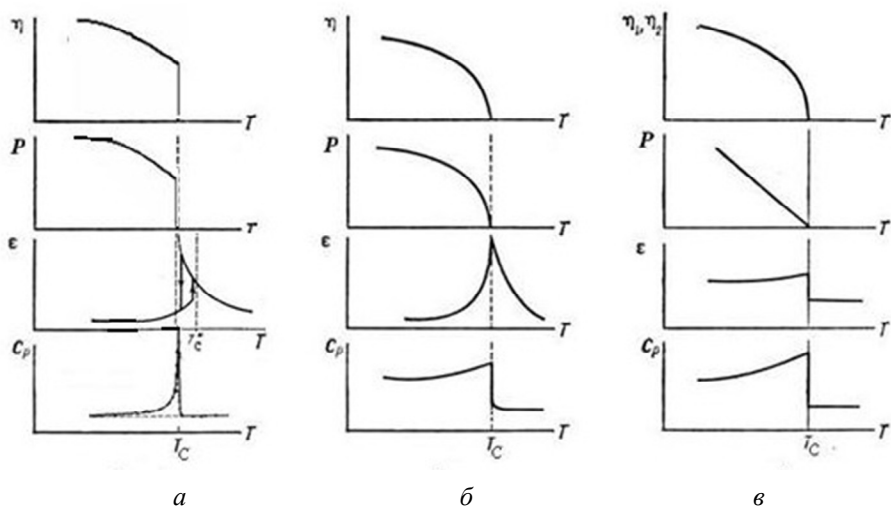


Рис. 3.9. Температурные зависимости компонент параметра порядка η , спонтанной поляризации P , диэлектрической проницаемости ϵ вдоль полярного направления и теплоемкости C_p для сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода, близких к фазовым переходам второго рода (а), и для собственных (б) и несобственных сегнетоэлектриков (в) при фазовых переходах второго рода

При фазовых переходах первого рода поляризация в точке $T = T_C$ изменяется скачкообразно. Теплоемкость C_p меняется скачком в точке

фазового перехода как в собственных, так и в несобственных сегнетоэлектриках (рис. 3.9).

По основному микроскопическому механизму приобретения средней спонтанной поляризации можно выделить два типа сегнетоэлектриков и фазовых переходов из неполярной *параэлектрической фазы* в полярную *сегнетоэлектрическую*: 1) *типа смещения* ионов с образованием диполей (рис. 3.10, а) и 2) *типа порядок–беспорядок* в ориентации уже существующих в веществе диполей (рис. 3.10, б).

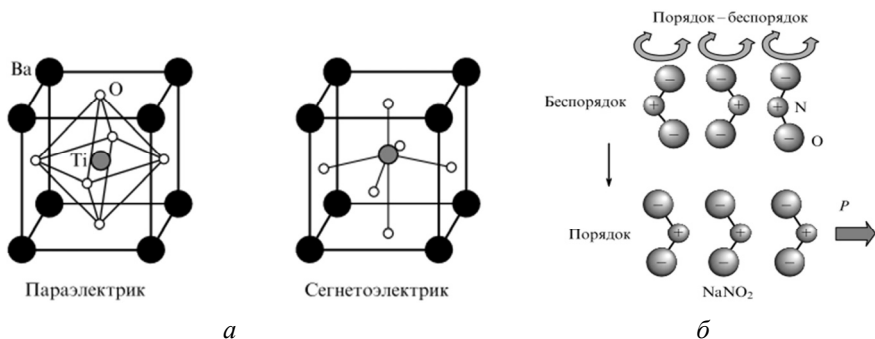


Рис. 3.10. Структура сегнетоэлектриков:

а – BaTiO_3 типа смещения ионов Ti^{4+} ; б – NaNO_2 типа порядок–беспорядок в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах [7]

У сегнетоэлектриков *типа смещения* в *неполярной фазе* взаимное расположение ионов настолько симметрично, что в элементарных ячейках кристаллов нет жестких фиксированных диполей. Однако при достаточно высоких температурах происходят колебания ионов, которые можно описать как нелинейные низкочастотные поперечные оптические колебания подрешеток с некоторой основной частотой ω_T ; энергия таких упругих колебаний $\Delta G \sim M\omega_L^2 U_L^2 / 2 \sim \omega_L^2 P^2$, где U_L – амплитуда смещений ионов, пропорциональная поляризации $U_L \sim P$; M – приведенная масса колеблющихся ионов. В некоторых кристаллах из-за диполь-дипольных взаимодействий ионов квадрат частоты этого нелинейного длинноволнового поперечного оптического колебания решетки уменьшается с понижением температуры $\omega_L^2 \sim T - T_C$ и

при критической температуре T_C частота такой «мягкой моды» становится равной нулю. Величина ΔG объясняет формирование основного квадратичного по P слагаемого в разложениях типа (3.95). Все это свидетельствует о неустойчивости исходной кристаллической решетки относительно средних смещений ионов, при которых элементарная ячейка приобретает собственный дипольный момент, а кристалл переходит в устойчивую *сегнетоэлектрическую фазу*. Таким образом, в сегнетоэлектриках *типа смещения* при температуре фазового перехода происходит самопроизвольное смещение подрешеток кристалла, понижающее его симметрию и энергию, что приводит к спонтанной поляризации.

Сегнетоэлектрики *типа смещения* разделяются на две основные группы: группу *перовскита* и группу *псевдоильменита*. Сегнетоэлектрики группы перовскита обычно представляют собой монокристаллы или керамики. Примером сегнетоэлектриков такого рода являются ионные кристаллы – титанат бария (BaTiO_3) и его аналоги, для которых характерно наличие кислородного октаэдра, внутри которого располагается 4- или 5-валентный ион Ti, Zr, Nb или другой ион с малым ионным радиусом. Кристаллы этой группы в параэлектрической фазе имеют кубическую структуру, а возникновение спонтанной поляризации в них связано со смещением ионов, занимающих симметричное положение внутри кислородного октаэдра. Сегнетоэлектрики группы псевдоильменита имеют ромбоэдрическую структуру и характеризуются более высокой температурой Кюри.

В элементарных ячейках сегнетоэлектриков типа *порядок–беспорядок* имеются собственные диполи, но при высоких температурах $T > T_C$ их ориентация хаотична. Для таких сегнетоэлектриков характерно существование потенциального рельефа (т. е. зависимости энергии кристалла от обобщенных координат, характеризующих положения ионов в элементарной ячейке кристалла) с двумя (или более) минимумами, соответствующими равновесным положениям, в которых могут находиться структурные элементы кристалла (ионы или молекулы), разделенными потенциальными барьерами. Вероятность заполнения минимумов определяется распределением Больцмана, она зависит от энергии взаимодействия ионов и температуры. При высоких температурах $T > T_C$ энергия диполь-дипольного взаимодействия

ионов меньше энергии теплового движения ионов, каждый ион неупорядоченной подрешетки с равной вероятностью занимает одно из двух положений равновесия, т.е. средний дипольный момент ячейки и поляризация равны нулю (рис. 3.11, а).

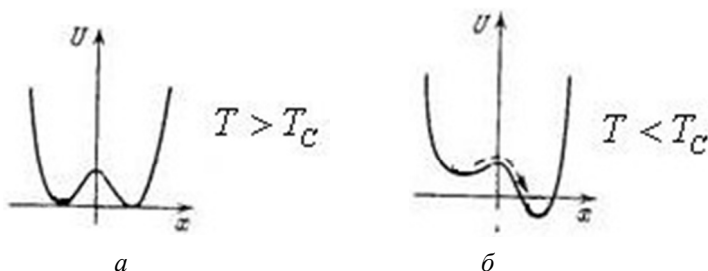


Рис. 3.11. Потенциальная функция с двумя минимумами системы типа порядок–беспорядок, в котором происходит движение ионов:

а – при $T > T_C$; б – при $T < T_C$

Однако при температуре ниже фазового перехода $T < T_C$ энергия диполь-дипольного взаимодействия возрастает и вероятности заполнения ионами положений, соответствующих разным минимумам, становятся неодинаковыми (рис. 3.11, б), а при $T = 0$ К все ионы находятся в каком-либо одном минимуме, что соответствует упорядочению ориентации диполей и возникновению спонтанной поляризации. Обычно фазовые переходы типа порядок–беспорядок являются фазовыми переходами первого рода. Сегнетоэлектрики типа порядок–беспорядок характеризуются временем релаксации, которое в точке фазового перехода обращается в бесконечность (что является аналогом мягкой моды сегнетоэлектриков типа смещения), а статическая диэлектрическая восприимчивость таких сегнетоэлектриков подчиняется закону Кюри–Вейса. К сегнетоэлектрикам типа порядок–беспорядок относятся кристаллы с водородными связями групп дигидрофосфата калия (KDP), дигидрофосфаты и дигидроарсенаты щелочных металлов (KH_2PO_4 , PdH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 , CsH_2AsO_4) и их дейтериевые аналоги, а также группа триглицинсульфата (TGC) – $(\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}_3) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

В таблице приведены данные о температуре Кюри и величине спонтанной поляризации насыщения некоторых сегнетоэлектриков с фазовыми переходами типа смещения и типа порядок–беспорядок.

Температура Кюри T_C и величина спонтанной поляризации P_C для некоторых сегнетоэлектриков [8]

Сегнетоэлектрики типа смещения			Сегнетоэлектрики типа порядок–беспорядок		
Кристалл	T_C , °C	P_C мкКл/см ²	Кристалл	T_C , °C	P_C , мкКл/см ²
Титанат бария BaTiO_3	130	30	Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	–18, +24	0,25
Титанат свинца PbTiO_3	490	60	Литий аммоний тартрат (ЛАТ)	–167	0,22
Ниобат лития LiNbO_3	1200	15	Нитрат калия KNO_3	124, 110	6,3
Танталат лития LiTaO_3	655	25	Селенат калия K_2SeO_4	–180	–
Сложные оксиды PbBiNbO_6	465	–	Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	–49	0,45
$\text{BiTi}_3\text{O}_{12}$	675	14			

Сегнетоэлектрические домены и гистерезис. Из выражений типа (3.96) видно, что равновесной сегнетоэлектрической фазе могут соответствовать как положительные, так и отрицательные значения спонтанной поляризации. Следовательно, как и у ферромагнетиков, может существовать несколько метастабильных вариантов упорядоченной структуры в несимметричной полярной фазе, различающихся ориентацией поляризации. Это объясняет возможность образования *сегнетоэлектрических доменов* – разделенных доменными стенками микрообластей, различающихся направлениями векторов спонтанной поляризации, на которые может самопроизвольно разбиться кристалл в сегнетоэлектрической фазе. В пределах одного домена дипольные моменты атомов или молекул ориентированы одинаково (обычно вдоль полярной оси кристалла). Если сегнетоэлектрик имеет только одну полярную ось, то возможно лишь два взаимно противоположных направления поляриза-

ции и такой кристалл имеет слоистую доменную структуру. Равновесная доменная структура соответствует минимуму полной энергии кристалла. В несобственных сегнетоэлектриках возможно возникновение *антифазных доменов*, характеризующихся одинаковым направлением вектора спонтанной поляризации во всех доменах, но отличающихся значениями недипольного параметра порядка η .

Поляризация сегнетоэлектриков меняется под действием температуры и внешнего электрического поля подобно намагниченности ферромагнетиков. Сегнетоэлектрики характеризуются нелинейной зависимостью поляризации (и электрической индукции) от внешнего поля, зависящей от предыстории образца и имеющей вид петли гистерезиса (рис. 3.12), высокими значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim (10^3 \dots 10^4)$ и нелинейной зависимостью ϵ от температуры и внешнего электрического поля.

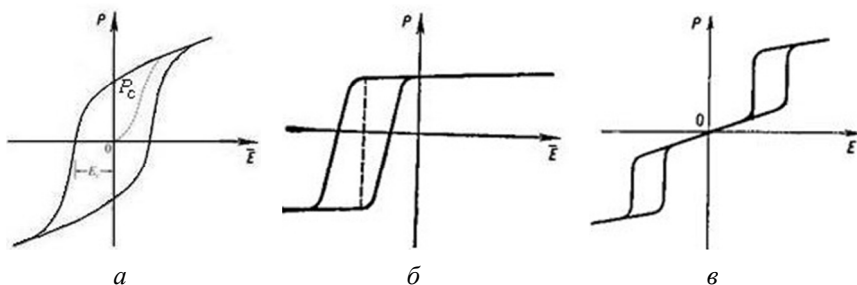


Рис. 3.12. Возможные типы гистерезисной зависимости поляризации сегнетоэлектриков от внешнего поля

В области малых полей рост напряженности внешнего поля приводит к смещению доменных границ и увеличению размеров тех доменов, направление вектора поляризации в которых мало отличается от направления внешнего поля. При дальнейшем увеличении внешнего поля происходит переориентация векторов спонтанной поляризации во всех доменах в направлении внешнего поля и при определенном значении внешнего поля кристалл становится однодоменным. При последующем уменьшении поля до нуля поляризация отстает от внешнего поля и при снятии внешнего поля наблюдается остаточная поляризация P_C (рис. 3.12, а). Остаточную поляризацию можно убрать только при

приложении достаточно большого поля противоположного знака (коэрцитивное поле E_C). При дальнейшем увеличении внешнего поля происходит переполяризация и поляризация вновь достигает насыщения, но уже с другим знаком. При циклическом изменении напряженности внешнего поля зависимость $P(E)$ имеет вид петли *диэлектрического гистерезиса* (рис. 3.12). Положение, ширина и форма гистерезисной петли сильно зависят от наличия примесей и других дефектов кристаллической структуры. В сегнетоэлектриках с фазовым переходом первого рода и с сильно нелинейной зависимостью $P(E)$ возможно формирование сдвинутых или двойных петель гистерезиса (рис. 3.12, б, в).

В некоторых кристаллах в температурном диапазоне между полярной и неполярной фазой возникает промежуточная многодоменная фаза, называемая *несоразмерной фазой*, так как период «решетки» доменных стенок в ней может быть не связан рациональным соотношением с периодом «основной» кристаллической решетки и существенно зависит от температуры и внешних условий. Существуют также кристаллы (например, цирконат свинца PbZrO_3), в которых в определенном интервале температур у рядом стоящих ионов кристаллической решетки электрические дипольные моменты ориентированы *антипараллельно*. Такие кристаллы называют *антисегнетоэлектриками* по аналогии с антиферромагнетиками.

Сегнетоэлектрики являются *пьезоэлектриками*, обладающими аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и пирозлектрических коэффициентов, которые сильно зависят от температуры и приложенного электрического поля. Этими, а также особыми нелинейно-оптическими свойствами определяется широкое применение сегнетоэлектриков в технике. Однако наличие доменной структуры в сегнетоэлектрической фазе приводит к компенсации спонтанной поляризации в кристалле и, следовательно, к исчезновению пирозлектрического эффекта. Для сохранения монокристаллического состояния сегнетоэлектриков (и высокого значения пирозлектрических коэффициентов) используют введение примесей, γ -облучение в электрическом поле, а в сегнетоэлектриках с высокими температурами фазового перехода используют резкое охлаждение в сильном электрическом поле в точке самого перехода.

Задачи

Задача 1. Определить относительную диэлектрическую проницаемость аммиака NH_3 при нормальных условиях, если постоянный дипольный момент молекулы $p = 4,6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, а ее поляризуемость $\alpha = 1,37 \cdot 10^{-29}$ м³.

Решение. Для полярных диэлектриков основными видами поляризуемости являются ориентационная (дипольная) и электронная поляризуемость. Для полярного диэлектрика в электростатическом поле, согласно формуле Ланжевена–Дебая [см. формулу (3.57)] $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} =$

$$= \frac{n}{3}(\alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{дип}}) = \frac{n}{3} \left(\alpha_{\text{эл}} + \frac{p^2}{3\varepsilon_0 kT} \right). \text{ Для газа в электростатическом поле } \varepsilon + 2 \sim 3 \text{ и формула Ланжевена–Дебая принимает вид } \varepsilon - 1 = n \left(\alpha + \frac{p^2}{3\varepsilon_0 kT} \right), \text{ где } n - \text{концентрация молекул при нормальных усло-}$$

виях, т. е. при температуре $T = 273$ К и давлении $\tilde{p} = 1,01 \cdot 10^5$ Па. Считая аммиак идеальным газом, выражаем концентрацию молекул

$$n = \frac{\tilde{p}}{kT} = \frac{1,01 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}. \text{ Подставив это значение в последнее выражение, получим}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + n \left(\alpha + \frac{p^2}{3\varepsilon_0 kT} \right) = \\ &= 1 + 2,68 \cdot 10^{25} \left(1,37 \cdot 10^{-29} + \frac{4,6 \cdot 10^{-30}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} \right) = 1,006. \end{aligned}$$

Задача 2. Поляризация титаната бария (BaTiO_3) при некоторой температуре составляет $0,25$ Кл/м². Какова напряженность электрического поля в пластинке из титаната бария, вырезанной перпендикулярно

сегнетоэлектрической оси? Зная, что титанат бария обладает кубической симметрией с параметром решетки $a = 0,4$ нм, определить величину дипольного момента на одну элементарную ячейку и оценить смещение центрального иона Ti^{+4} , считая, что поляризация обусловлена смещением ионов титана из положения равновесия.

Решение. В диэлектрике свободных зарядов нет, из теоремы Остроградского–Гаусса следует, что поток вектора электрического смещения $\mathbf{D}$ через любую замкнутую поверхность равен нулю, поэтому в пластинке, вырезанной перпендикулярно сегнетоэлектрической оси,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = 0. \quad \text{Откуда } \mathbf{E} = -\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0} = 2,82 \cdot 10^{10} \text{ В/м.}$$

(3.1) вектор поляризации равен суммарному дипольному моменту единицы объема $\mathbf{P} = N \cdot \mathbf{p}$, где $N = 1/V$ – число элементарных ячеек в единице объема, а $\mathbf{p}$ – дипольный момент элементарной ячейки. Тогда дипольный момент на одну элементарную ячейку будет $p = P/N = P \cdot a^3 = 1,6 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $V = a^3 = 64 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ – объем элементарной ячейки. Отсюда получаем оценку смещения Δr центрального иона Ti^{+4}

$$\Delta r = \frac{p}{4e} = \frac{1,6 \cdot 10^{-29}}{4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ нм.}$$

Задача 3. Относительная диэлектрическая проницаемость газообразного дисульфида углерода (CS_2) при нормальных условиях составляет $\varepsilon_1 = 1,0029$. Плотность жидкого дисульфида углерода при температуре $T = 293$ К в 381 раз превышает плотность газообразного при нормальных условиях. Определить диэлектрическую проницаемость жидкого дисульфида углерода при условии, что атомная поляризуемость дисульфида углерода не меняется при его конденсации в жидкое состояние.

Решение. Диэлектрическую проницаемость вещества ε можно определить из формулы Клаузиуса–Моссотти (3.15) $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} n \alpha$, где n – концентрация молекул жидкого дисульфида углерода при $T = 293$ К.

Выразив диэлектрическую проницаемость, получим $\varepsilon = \frac{2n\alpha + 3}{3 - n\alpha}$. По

условию задачи атомная поляризуемость дисульфида углерода α при конденсации не меняется, поэтому выразим ее из уравнения Клаузиуса–Моссотти для газообразного дисульфида углерода, которое с учетом того, что $\epsilon_1 = 1,0029$, мало отличается от единицы и имеет вид $\epsilon_1 - 1 = n_1 \alpha$, где n_1 – концентрация молекул жидкого дисульфида углерода при нормальных условиях. Тогда атомная поляризуемость будет $\alpha = (\epsilon_1 - 1) / n_1$. В итоге получим $\epsilon = \frac{2n(\epsilon_1 - 1) / n_1 + 3}{3 - n(\epsilon_1 - 1) / n_1}$. В данное

выражение входит отношение концентраций молекул жидкого n и газообразного n_1 дисульфида углерода, которое по условию равно $n / n_1 = 381$. Подстановка численных данных дает значение диэлектрической проницаемости жидкого дисульфида углерода

$$\epsilon = \frac{2n(\epsilon_1 - 1) / n_1 + 3}{3 - n(\epsilon_1 - 1) / n_1} = \frac{2 \cdot 381(1,0029 - 1) + 3}{3 - 381(1,0029 - 1)} \approx 2,749.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ландау Л.Л., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Часть 1. – М.: Наука, 1976. – 586 с.
2. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
3. *Вонсовский С.В.* Магнетизм микрочастиц. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
4. *Боровик-Романов А.С.* Антиферромагнетизм. Физическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 108–113.
5. *Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В.* Спиновые волны. – М.: Наука, 1967. – 368 с.
6. *Киттель Ч.* Квантовая теория твердых тел. – М.: Наука, 1967. – 492 с.
7. *Максимов Е.Г.* Теоретические исследования сегнетоэлектриков // УФН. – 2009. – Т. 179. – № 6. – С. 639–651.
8. http://dssp.petrso.ru/p/tutorial/ftt/Part8/part8_6.htm

**Пейсахович Юрий Григорьевич
Филимонова Нина Ивановна**

**ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. МАГНЕТИКИ. СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Учебное пособие

Редактор *И.Л. Кескевич*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Н.В. Гаврилова*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 29.06.2018. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная
Тираж 60 экз. Уч.-изд. л. 9,53. Печ. л. 10,25. Изд. 383/17. Заказ № 977
Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20