

Основные типы магнитных состояний вещества

1. Магнетизм слабовзаимодействующих частиц – диамагнетизм и парамагнетизм.
 2. Магнетизм коллективизированных электронов – отсутствие магнитного порядка.
 3. Вещества с атомным магнитным порядком, обусловленным обменным взаимодействием.
 4. Ядерный магнетизм.
-

Явление диамагнетизма

Внешнее магнитное поле воздействует на движущиеся по орбитам электроны. В результате ларморовской прецессии орбит в поле, на каждом атоме возникает добавочный магнитный момент, направленный против поля ($\chi < 0$).

Диамагнетизм присущ всем атомам, ионам и молекулам, а также их коллективам – жидкостям и газам. Как правило, это слабый по сравнению с парамагнетизмом эффект.

Коллективизированные электроны – диамагнетизм Ландау: движение электрона квантуется в направлении, перпендикулярном полю.

В сверхпроводниках магнитная индукция равна нулю и формально $\chi = - (1/4 \pi)$.

Явление парамагнетизма

Парамагнитные газы – восприимчивость мала, не зависит от магнитного поля, зависит от температуры по закону Кюри.

Ионный парамагнетизм (жидкие растворы переходных элементов, кристаллы с ионной или неполярной связью, растворы редкоземельных элементов, и пр.) – восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. В области высоких полей наблюдаются эффекты магнитного насыщения.

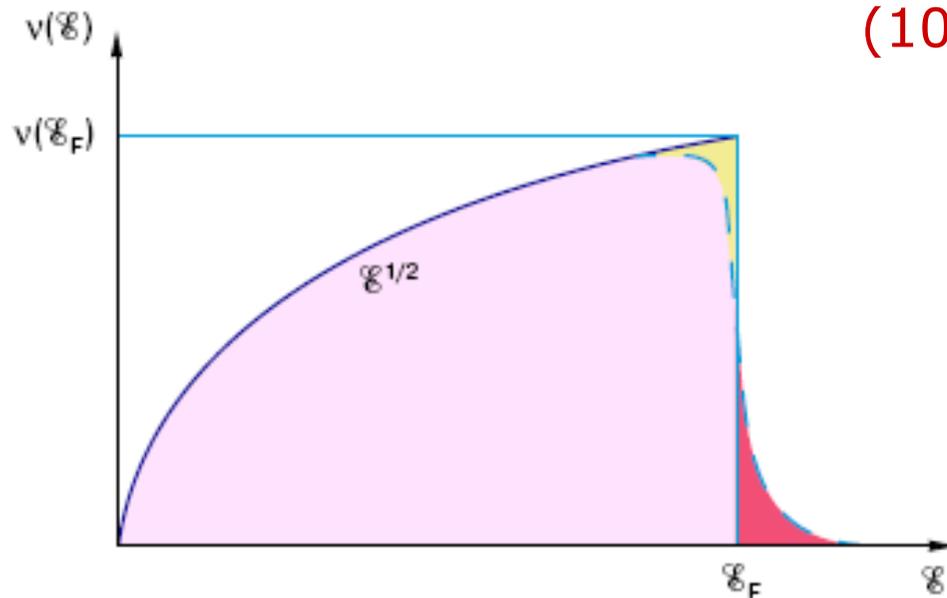
Парамагнетизм электронов проводимости – восприимчивость не зависит от магнитного поля, слабо зависит от температуры.

Парамагнетизм Паули

Вольфганг Паули (1890-1958), Нобелевская премия 1945 г. за открытие «Принципа запрета Паули»: два и более тождественных фермиона не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии.

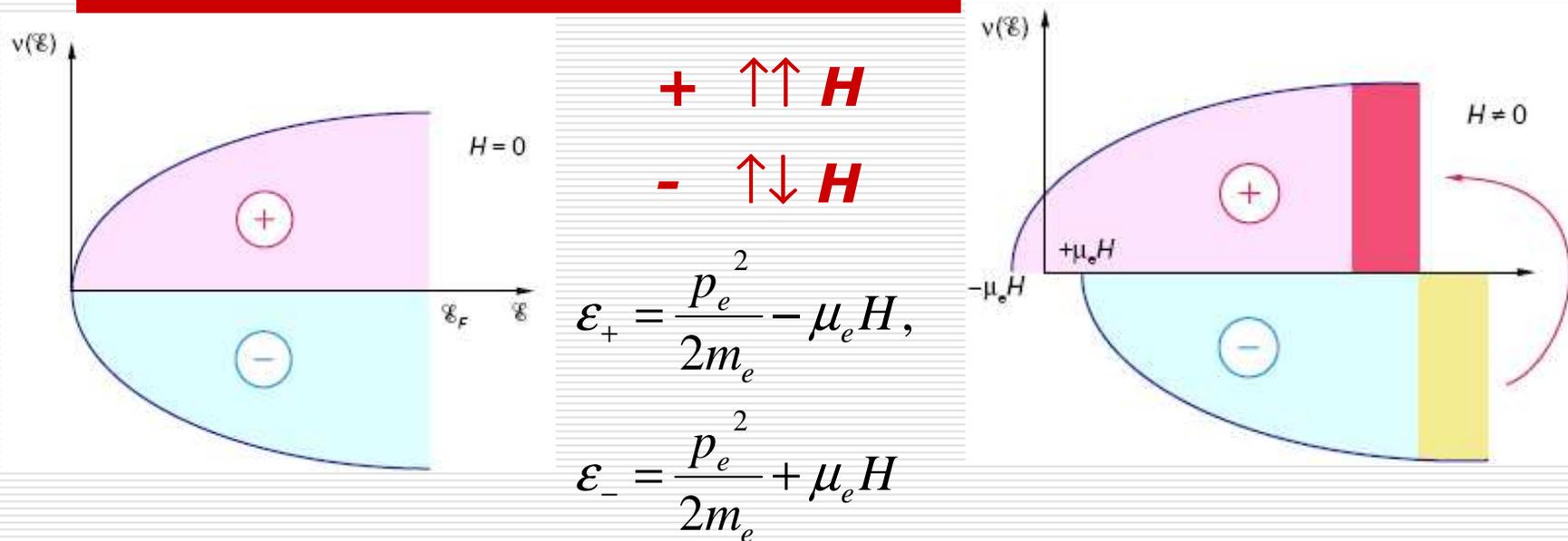


$$\varepsilon_F \sim 10^{-13} \div 10^{-14} \text{ эрг} \\ (10^4 \div 10^5 \text{ К})$$



При $T = 0$ в системе N электронов заняты $N/2$ наименьших уровней до уровня с энергией Ферми ε_F , на каждом уровне находятся два электрона с противоположными спинами.

Парамагнетизм Паули



В поле возникает магнитный момент: $M_p = \mu_e (N_+ - N_-)$

Изменение числа электронов приближенно равно: $\pm \mu_e H \frac{v(\varepsilon_F)}{2}$

$$M_p = v(\varepsilon_F) \mu_e^2 H, \quad \chi = v(\varepsilon_F) \mu_B^2$$

Взаимодействие электронов

Электростатическое взаимодействие

Обменное взаимодействие

$$\mathcal{E}_{ex} = -\frac{1}{2} I \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Обменное взаимодействие зависит от взаимной ориентации спинов электронов. Если $I > 0$, то обменное взаимодействие стремится ориентировать спины электронов параллельно друг другу. Это ведет к усилению парамагнетизма.

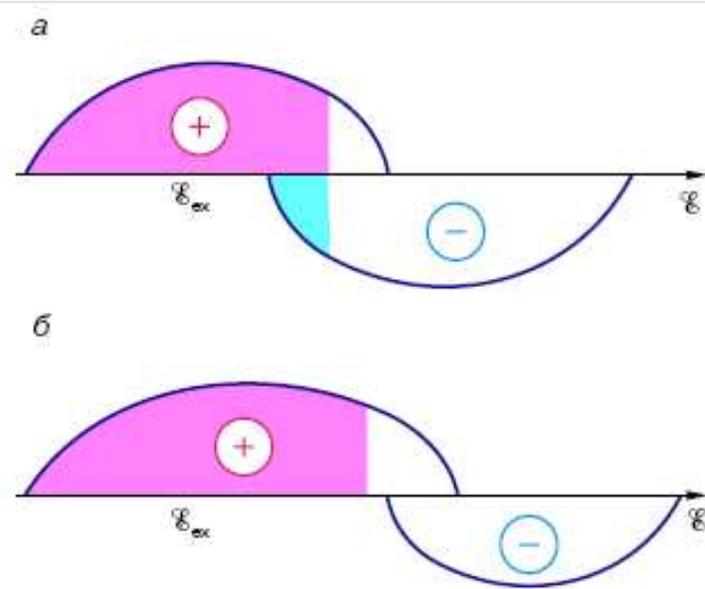
$$\chi_{ex} = \frac{\chi_p}{(1 - \lambda \chi_p)}, \text{ где } \lambda = \frac{I}{\mu_B^2}$$

Критерий Стонера

При выполнении соотношения $\lambda\chi_p \geq 1$ ($I\nu(\varepsilon_F) \geq 1$) в системе коллективизированных электронов в нулевом магнитном поле возникает ферромагнетизм. Обменное взаимодействие изменяет энергии подзон (+) и (-), роль магнитного поля играет эффективное поле обменного взаимодействия ($H_{\text{mol}} = \lambda M$) - молекулярное поле. Условие возникновения ферромагнетизма – большая величина параметра обменного взаимодействия и плотности состояний на уровне Ферми. Обменная энергия должна быть достаточно высока, чтобы скомпенсировать повышение кинетической энергии электронов, переходящих из одной подзоны в другую на более высокие уровни энергии.

Сильные и слабые ферромагнетики

- А) слабые ферромагнетики – расщепление зон невелико. Во внешнем поле оставшиеся в (-) электроны переходят в (+).
- Б) сильный ферромагнетик – все электроны в подзоне (+). Внешнее магнитное поле не влияет на число электронов, **магнитная восприимчивость равна нулю**



Fe, Co, Ni, Mn – волновые функции $3d$ -электронов соседних атомов перекрываются и образуется система коллективизированных электронов $3d$ и s . Плотность энергетических состояний $3d$ -электронов на уровне Ферми высока, критерий Стонера выполняется.

Магнитное упорядочение в твердых телах

Мы уже обсудили:

Изолированные магнитные ионы – газы, растворы

Отсутствие взаимодействия между носителями магнетизма

Диамагнетизм, парамагнетизм

Формирование твердого тела из магнитных ионов,
металлы 3d и 4f

Парамагнетизм свободных электронов

Учет взаимодействия в системе электронов – пороговый
характер ферромагнетизма в металлах, критерий Стонера

Металлы 3d, 4f

Электроны внешней s-оболочки – коллективизированные электроны проводимости

Электроны внутренних оболочек – локализованные магнитные моменты. На языке зонной теории: **оболочка** – локальные уровни, локализованные энергетические состояния; **электроны проводимости** – энергетическая зона, делокализованные энергетические состояния

В металлах нет «чистых» локализованных состояний магнитных ионов. Поскольку существует взаимодействие электронных оболочек с электронами проводимости (s-d или s-f взаимодействие), то постоянно идет динамический процесс – туннелирование электронов

S-d взаимодействие

1) Если уровни s и d перекрываются, то можно говорить о гибридизации электронных состояний (в случае слабого смешивания уровней – s-d обменном взаимодействии).

Туннелирование электрона: свободный электрон на короткое время оказывается в связанном состоянии на ионе, затем снова переходит в делокализованное состояние. За время пребывания на ионе электрон испытывает действие внутриатомных обменных сил, связывающих его с другими электронами на оболочке – возникает общий магнитный момент иона.

Магнитный ион в металле = d-электроны + s-электроны, связанные s-d обменным взаимодействием.

2) Если концентрация магнитных ионов велика, то незаполненные оболочки сливаются в узкую зону, то есть d-электроны делокализованы, локализованных магнитных моментов ионов нет.

Магнетизм коллективизированных электронов

Металл - сосуществование ионных магнитных моментов и делокализованных магнитных моментов электронов.

Кулоновское отталкивание: динамическое разрежение плотности заряда вокруг каждого электрона, независимо от ориентации спина (**корреляционная дырка**).

Обменные эффекты, обусловленные принципом Паули:

Электроны с параллельными спинами располагаются значительно дальше друг от друга, чем электроны с антипараллельными спинами. Энергия внутриатомного обменного взаимодействия $U \sim 1.5$ эВ/спин для 3d-электронов – разрежение электронного облака и ослабление кулоновского отталкивания (**обменная дырка**). Объяснение первого правила Хунда.

Магнетизм коллективизированных электронов

В 3d-металле постоянно происходит квантовое туннелирование электронов между энергетическими состояниями оболочки и делокализованными состояниями зоны. Чем уже ширина зоны, тем более локализованы в ней электроны. Если ширина зоны сравнима с энергией внутриатомного обменного взаимодействия U , то некоторые электроны остаются на ионе достаточно долго и успевают взаимодействовать друг с другом, ориентировать магнитные моменты, так что у иона появится магнитный момент. Делокализованные электроны отталкиваются от группы электронов с ориентированными спинами – магнитный момент иона в 3d-металлах сохраняется. Магнетизм в такой системе – следствие конкуренции энергии обменного взаимодействия и кинетической энергии электронов.

Взаимодействие между магнитными моментами

В системе магнитных моментов в результате совместного действия ряда конкурирующих факторов формируется магнитное состояние.

Некооперативный магнетизм – магнитные моменты ведут себя независимо, упорядочение создается магнитным полем.

Кооперативный магнетизм – упорядочение является следствием магнитного взаимодействия. Магнитное поле служит средством обнаружения упорядочения на макроскопическом уровне.

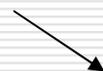
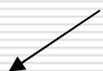
Квантовомеханическое взаимодействие описывается несколькими способами, однако все они основаны на принципе Паули, проявляющимся в существовании **обменной дырки**.

Иерархия обменных взаимодействий

Основа всех обменных сил – принцип запрета Паули

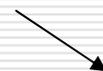


Обменное взаимодействие – описание воздействия принципа Паули на кулоновское отталкивание электронов



Прямой обмен – связь между квантовыми системами, расположенными так близко, что есть перекрытие волновых функций

Непрямой обмен – взаимодействие квантовых систем, удаленных настолько, что требуется участие посредников



Взаимодействие РККИ через электроны проводимости

Косвенное обменное взаимодействие через лиганды

Энергия магнитного взаимодействия

Эффективное электростатическое взаимодействие между электронами зависит от относительной ориентации их спинов. Такое взаимодействие удобно представить, как изотропное взаимодействие двух спинов, зависящее только от расстояния между ионами. Тогда если ионы i и j со спинами S_i и S_j расположены на расстоянии r_{ij} , энергию обменного взаимодействия можно записать в виде:

$$H_{\mathbf{E}} = - \sum_{i,j} J(r_{ij}) \hat{S}_i \hat{S}_j,$$

где J_{ij} – параметр обменного взаимодействия

Параметр обменного взаимодействия

В случае прямого обмена:

Два электрона на одном атоме – J всегда положительно

Обмен между атомами – в зависимости от соотношения кулоновской и кинетической энергий J может быть любого знака.

В случае косвенного обмена:

J может быть положительным или отрицательным.

В случае РККИ - взаимодействия:

J имеет осциллирующий характер

РККИ взаимодействие

Основные исследователи:

М. Рудерман, Ч. Киттель, Т. Касуйя, К. Иосида.

При движении по кристаллу электроны проводимости переносят взаимодействие между локализованными магнитными моментами. Локализованный момент поляризует облако окружающих его электронов. Эта поляризация является осциллирующей в пространстве:

Электроны проводимости стремятся своими спинами заэкранировать магнитный момент иона, однако волновые функции электронов обладают ограниченным числом длин волн (набор квантовых чисел).

Максимальное значение волнового числа - $2k_F$

Неосциллирующая функция представляется через неполный набор Фурье-компонент, поэтому сохраняется остаточное осциллирующее поведение.

РККИ взаимодействие

В случае квадратичного закона дисперсии электронов зависимость эффективного обменного интеграла от расстояния записывается в виде:

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

$$I_{n,m}^{\text{РККИ}} = \frac{I^2 k_F^6}{\varepsilon_F} \frac{\hbar^2 V^2}{N^2 (2\pi)^3} F(2k_F R_{nm})$$

$$F(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^4}$$

Функция Рудермана-Киттеля определяет зависимость обменного интеграла от расстояния $R_{n,m}$ между магнитными ионами.

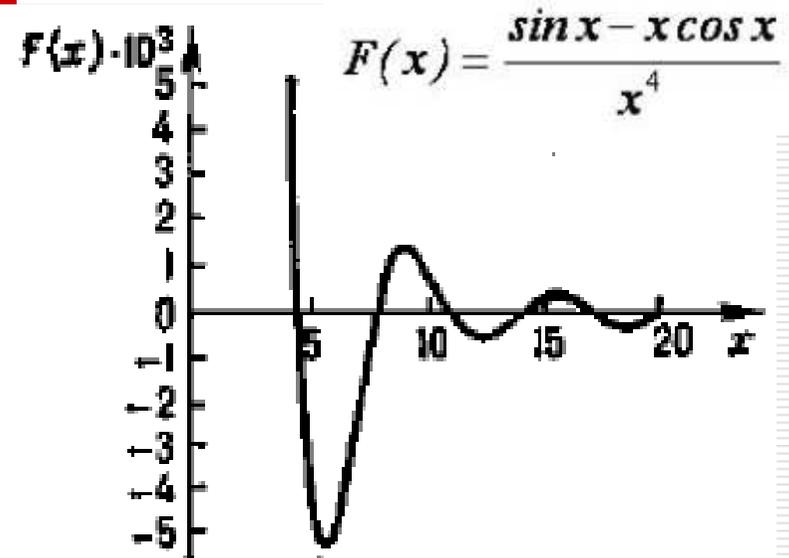
Функция Рудермана-Киттеля

В зависимости от расстояния между магнитными ионами обмен РККИ может быть

ферромагнитным ($I^{\text{РККИ}} > 0$) и **антиферромагнитным** ($I^{\text{РККИ}} < 0$).

На больших расстояниях осцилляции затухают:

$$I^{\text{РККИ}} \sim R^{-3}$$



Взаимодействие РККИ имеет большой радиус действия, является осциллирующим, и сильно зависит концентрации свободных носителей. Знакопеременный обмен позволяет объяснить существование различных магнитных структур, в частности, геликоидального упорядочения.