# Квантовые кооперативные явления в металлоксидных соединениях

М.М. Маркина

#### Квантовые кооперативные явления

К основным направлениям исследований в физике низких температур относятся работы по изучению квантовых кооперативных явлений в конденсированных средах.

Эти явления – сверхтекучесть, сверхпроводимость, магнетизм, волны зарядовой плотности – имеют место благодаря взаимно согласованному поведению огромного числа частиц (электронов).

Эти явления, за исключением сверхтекучести, разыгрываются в твердых телах, образованных одинаковыми, а чаще разными, атомами.

Имея базовые представления о свойствах атомов, можно продвигаться к пониманию их взаимодействий и, в конечном счете, выйти на тот рубеж, где макроскопические явления связываются с микроскопическим строением вещества.

На этом рубеже и находится современная физика.

#### Квантовые числа

Для описания состояния электрона в атоме принято использовать следующий набор параметров. Энергия электрона в атоме характеризуется главным квантовым числом n.

Значению n=1 соответствует одно состояние электрона, т.е. одна волновая функция.

Любому n>1 соответствует несколько различных состояний электрона. В этом случае энергетический спектр системы является вырожденным, а число разных состояний, соответствующих этому уровню, называется кратностью вырождения.

Состояние с определенным значением импульса характеризуется орбитальным квантовым числом l. Момент импульса электрона в атоме водорода как функция орбитального квантового числа записывается в виде:

$$|M| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

При этом l может принимать только значения, меньшие  $n: 0 \le l < n$ 

#### Квантовые числа

При l > 0 определенной паре значений квантовых чисел n и l соответствует 2l+1 независимых волновых функций. Эти функции выбирают так, чтобы соответствующие состояния имели определенное значение проекции момента импульса на некоторую ось.

Каждое из состояний в этом случае может быть охарактеризовано определенным квантовым числом  $m_1$ , называемым магнитным квантовым числом. Проекция момента импульса на заданную ось:

$$M_{\rm z} = \hbar m_{\rm l}$$

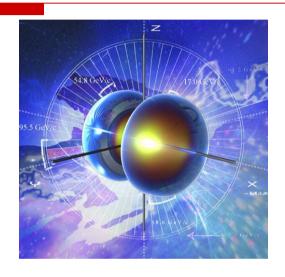
Квантовое число  $m_1$  может принимать целочисленные значения, удовлетворяющие неравенству:  $-l \le m_1 \le l$ 

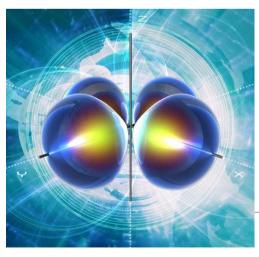
Квантовые числа n, l,  $m_l$  полностью определяют орбитальное состояние электрона. Т.е. каждому набору значений этих трех чисел соответствует одна и только одна волновая функция  $\Psi(x,y,z)$ .

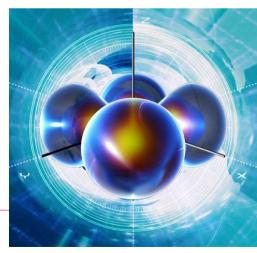
Спин электрона равен ½, а его проекция, описываемая спиновым квантовым числом  $m_{\rm S}$  может принимать два значения  $m_{\rm S} = \pm \frac{1}{2}$ . С учетом спина кратность вырождения n-го уровня составляет  $2n^2$ .

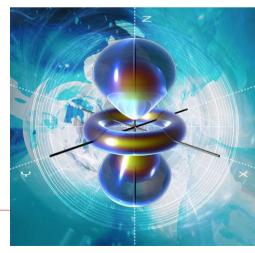
# Атомные орбитали











## Ряд 3d металлов

Group	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																			
	1																		2
1	Н																		He
7000	3	4												5	6	7	8	9	10
2	Li	Be												В	С	N	0	F	Ne
9,2316.5	11	12												13	14	15	16	17	18
3	Na	Mg												Al	Si	Р	S	Cl	Ar
	19	20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	K	Ca		Sc	П	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	37	38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	Rb	Sr		Υ	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	55	56	*	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
6	Cs	Ва		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
	87	88	**	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
7	Fr	Ra		Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			*	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
*Lant	hanoi	ds		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb		
			**	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		
**Ac	ctinoid	S		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

# The Orbitron gallery of atomic orbitals - the periodic table on the web: www.webelements.com

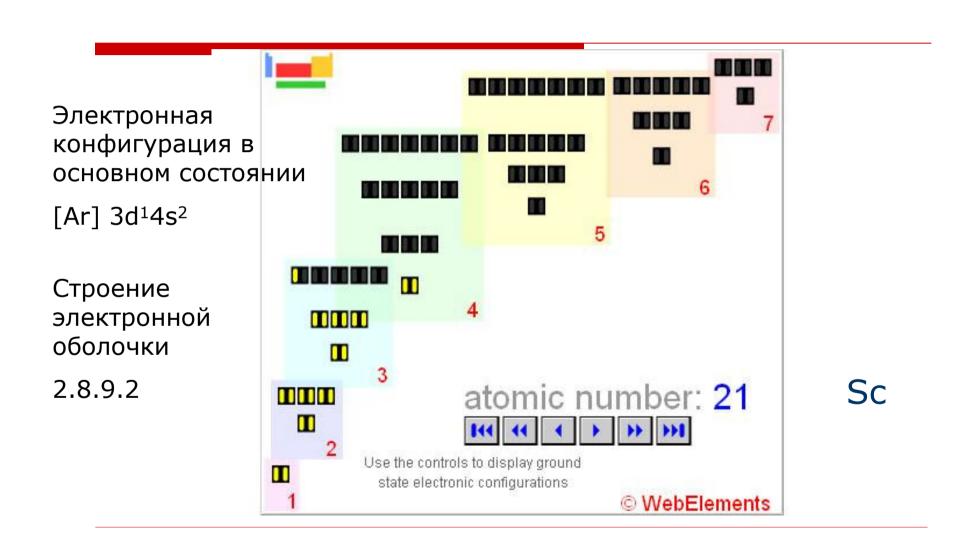
#### Ряд 3d металлов

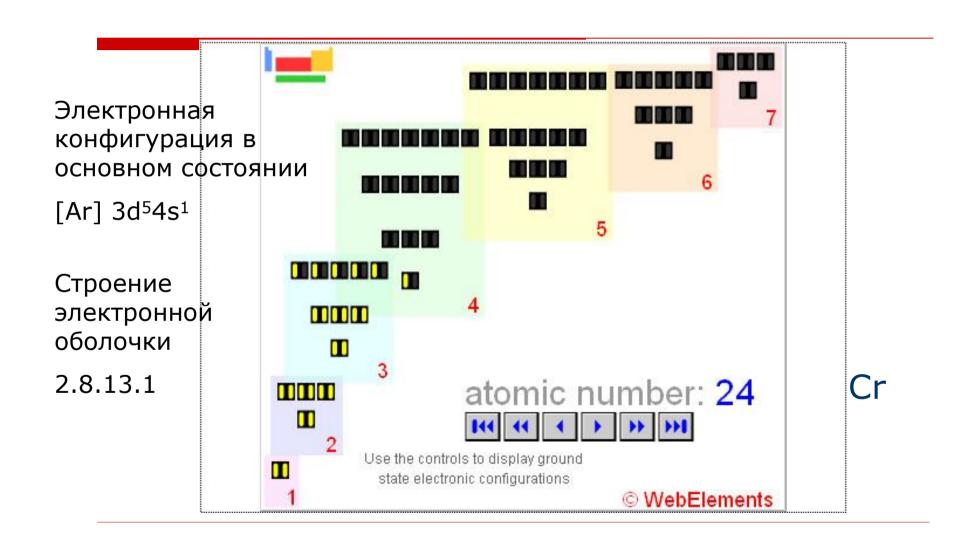
Ряд 3d переходных металлов: от Sc до Zn идет заполнение внутренней 3d оболочки электронами, внешняя 4s оболочка уже заполнена. В металлооксидных соединениях, содержащих ионы 3d металлов, магнетизм вызван наличием суммарного магнитного момента незаполненной оболочки.

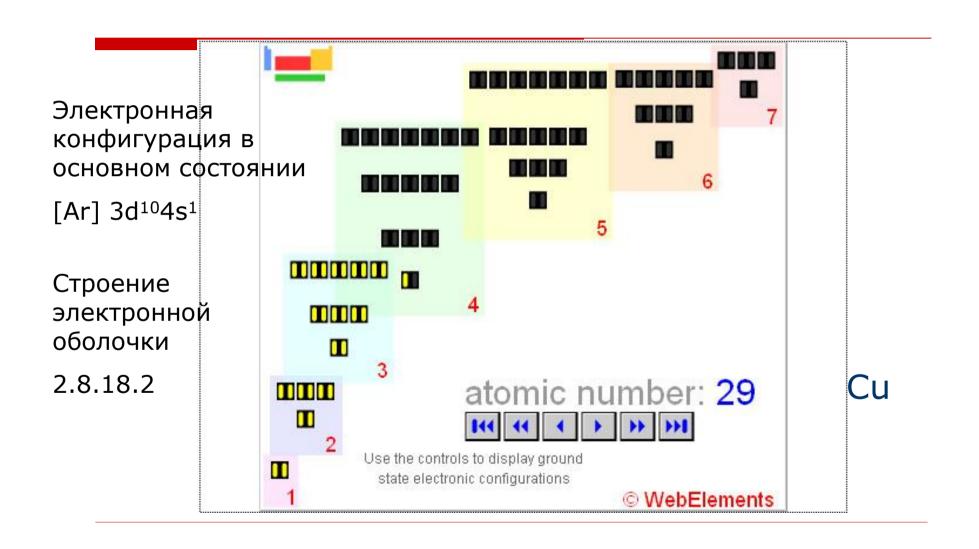
Строение 3d металла:

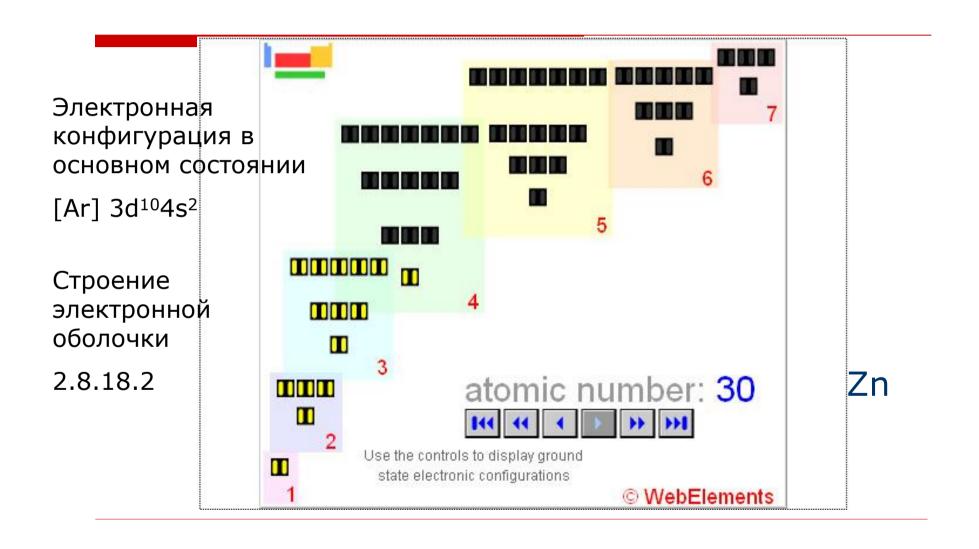
 $1s^2 \ 2s^2p^6 \ 3s^2p^6$ dn  $4s^2$ 

Полностью заполненные оболочки – ядро Ar









#### Ионная связь

Один из видов химической связи, в основе которого лежит электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами. Как правило, эта связь формируется между атомами с большим различием электроотрицательности. Общая электронная пара полностью переходит к более электроотрицательному атому.

Такие связи в сравнительно чистом виде образуются в галогенидах щелочных металлов, например КF, так как атомы щелочных металлов имеют по одному слабо удерживаемому электрону (энергия связи примерно 3-5 эв), а атомы галогенов обладают наибольшим сродством к электрону.

Для описываемых в рамках курса металлооксидов ионная связь является основным видом взаимодействия металла и кислорода.

$$M + O \rightarrow M^{2+}O^{2-}$$

$Sc_2O_3$	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	СоО	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	T. O	N/ O	G 0	) ( )	Б. О				
	$\begin{array}{ c c } Ti_3O_5 \end{array}$	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	$Mn_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					

$Sc_2O_3$	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>2</sub>	$Mn_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d⁵4s¹	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d¹04s¹	3d¹04s²

$Sc_2O_3$	TiO	vo	MnO	FeO	CoO	NiO	ZnO
$Sc_2^{3+}O_3^{2-}$	Ti <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	V <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Co <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>
Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
S = 0	S = 1	S = 3/2	S = 5/2				S = 0
Нет							Нет
	3d <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup>	3d⁵	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>10</sup>

			_	_
		$\blacksquare$	$\blacksquare$	<b>A</b>
T	T	T	<b>T</b>	T
•	•	•	-	•

$Sc_2O_3$	TiO	vo	MnO	FeO	CoO	NiO	ZnO
$Sc_2^{3+}O_3^{2-}$	Ti <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	V <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Co <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>
Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
S = 0	S = 1	S = 3/2	S = 5/2				S = 0
Нет							Нет
	3d <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup>	3d⁵	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>10</sup>



$Sc_2O_3$	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO	ZnO
$Sc_2^{3+}O_3^{2-}$	Ti <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	V <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Co <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>
Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
S = 0	S = 1	S = 3/2	S = 5/2	S=2			S = 0
Нет							Нет
	3d <sup>2</sup>	3d³	3d⁵	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>10</sup>



$Sc_2O_3$	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO	ZnO
$Sc_2^{3+}O_3^{2-}$	Ti <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	V <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Co <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>
Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
S = 0	S = 1	S = 3/2	S = 5/2	S=2	S = 3/2	S = 1	S = 0
Нет							Нет
	3d <sup>2</sup>	3d³	3d⁵	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>10</sup>



$Sc_2O_3$	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
$Sc_2^{3+}O_3^{2-}$	Ti <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	V <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Co <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>
Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
S = 0	S = 1	S = 3/2	S = 5/2	S=2	S = 3/2	S = 1		S = 0
Нет								Нет
	3d²	3d <sup>3</sup>	3d⁵	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d¹04s¹	3d <sup>10</sup>



$Sc_2O_3$	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
$Sc_2^{3+}O_3^{2-}$	Ti <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	V <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Co <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup>
Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
S = 0	S = 1	S = 3/2	S = 5/2	S=2	S = 3/2	S = 1	S = 1/2	S = 0
Нет								Нет
	3d²	3d <sup>3</sup>	3d⁵	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>9</sup>	3d <sup>10</sup>

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	vo	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	$Mn_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d¹04s²

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	$Mn_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d⁵4s¹	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	$Mn_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d¹04s¹	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	$V_2^{3+}O_3$	Cr <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	$Mn_3O_4$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	$Mn_2^{3+}O_3$	Fe <sub>2</sub> 3+O <sub>2</sub>				
	11305	1305		2 3	-2 -3				
	TiO <sub>2</sub>	$VO_2$	CrO <sub>3</sub>	$MnO_2$					
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		$Mn_2O_7$					
	3d¹	3d²	3d³	3d <sup>4</sup>	3d <sup>5</sup>		3d <sup>7</sup>		

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d⁵4s¹	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d¹04s¹	3d¹04s²

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d¹º4s¹	3d¹04s²

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Mn_3O_4$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	Cr <sup>4+</sup> O <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	11305	1305	0. 02	1111203					
	Ti <sup>4+</sup> O <sub>2</sub>	V <sup>4+</sup> O <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sup>4+</sup> O <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
		205		7					
		3d¹	3d <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup>					

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		$Mn_2O_7$					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d¹04s²

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	Cr <sup>6+</sup> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		V <sub>2</sub> <sup>5+</sup> O <sub>5</sub>		Mn <sub>2</sub> <sup>7+</sup> O <sub>7</sub>					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>				3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d¹04s¹	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d¹04s¹	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

$$Ti_2^{3+}Ti^{4+}O_5$$

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$V_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$V_3O_5$	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		$V_2O_5$		Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
3d¹4s²	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d¹04s²

#### Соединения со смешанной валентностью

$${\rm Ti_3O_5} o {\rm Ti_2}^{3+} {\rm Ti^4+O_5}$$
 свободный ион Ti:  ${\bf 3d^24s^2}$   ${\rm Ti^{4+}}$  - немагнитный  ${\rm Ti^{3+}}$  -  ${\bf 3d^1}$ , S -  ${1\!\!\!/_{\!\!2}}$ 

$$V_3O_5 \rightarrow V_2^{3+}V^{4+}O_5$$
 свободный ион V: **3d³4s²**  $V^{4+}$  - 3d¹, S - ½  $V^{3+}$  - 3d², S - 1

#### Соединения со смешанной валентностью

 $Cr_3O_4 \rightarrow Cr_2^{3+}Cr^{2+}O_4$  свободный ион  $Cr: 3d^54s^1$   $Cr^{2+} - 3d^4, S - 2$   $Cr^{3+} - 3d^3, S - 3/2$   $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2^{3+}Mn^{2+}O_4$  свободный ион  $Mn: 3d^54s^2$   $Mn^{2+} - 3d^5, S - 5/2$   $Mn^{3+} - 3d^4, S - 2$ 

 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2^{3+}Fe^{2+}O_4$  свободный ион  $Fe: 3d^64s^2$   $Fe^{2+} - 3d^6$ , S-2  $Fe^{3+} - 3d^5$ , S-5/2

 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}_2^{3+}\text{Co}^{2+}\text{O}_4$  свободный ион Co:  $\mathbf{3d^74s^2}$   $\text{Co}^{2+}$  -  $3d^7$ , S - 3/2  $\text{Co}^{3+}$  -  $3d^6$ , S - 2

Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	VO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>					
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					

#### Магнитные свойства двойных оксидов

Тригональная модификация оксида титана  ${
m Ti}_2{
m O}_3$  со структурой корунда упорядочивается антиферромагнитно при  $T_{
m N}\sim470-520$  К.

Все оксиды ванадия антиферромагнетики:  $T_N = 117$  К для **VO**,  $T_N = 160$  К для  $V_2O_3$ ,  $T_N = 343$  К для  $VO_2$ .

Температура ферромагнитного упорядочения в диоксиде хрома  ${\bf CrO_2}\ T_{\rm C}=394\ {\rm K}.$ 

Оксиды марганца антиферромагнитны:  $T_{\rm N}=122~{\rm K}$  для MnO,  $T_{\rm N}=80~{\rm K}$  для Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $T_{\rm N}=84~{\rm K}$  для MnO<sub>2</sub>. Смешанный оксид Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> упорядочивается ферримагнитно при  $T_{\rm C}=40~{\rm K}$ .

#### Магнитные свойства двойных оксидов

Оксид железа (II) **FeO** – АФМ  $T_{\rm N}=198$  K, гематит  $\alpha$  - **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** со структурой корунда - АФМ  $T_{\rm N}=953$  K. Смешанный оксид железа **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** упорядочивается ферримагнитно при  $T_{\rm C}=858$  K

Оксид кобальта **CoO** упорядочивается антиферромагнитно при  $T_{\rm N} = 291~{\rm K.}~{\rm Co_2O_3}~{\rm -}$  немагнитный, поскольку кобальт находится в низкоспиновом состоянии.

Оксид никеля **NiO** - антиферромагнетик с  $T_{\rm N} \sim 520$  K.

Оксид меди **CuO** - антиферромагнетик с  $T_N = 230$  K.

#### Низкоспиновое состояние

Оксид кобальта  $Co_2O_3$ : свободный ион Co:  $3d^74s^2$ 

 $Co^{3+} - 3d^6$ , S - 2



Окружающие кобальт ионы кислорода создают кристаллическое поле (поле лигандов). Электроны кобальта на 3d оболочке отталкиваются от электронов кислорода. В результате уровни, различающиеся по форме орбиталей, могут расщепиться на две группы.

#### Низкоспиновое состояние

Оксид кобальта  $Co_2O_3$ : свободный ион Co:  $3d^74s^2$ 

 $Co^{3+} - 3d^6$ , S - 2



Такое расщепление уровней наблюдается в кислородном октаэдре.



Три нижних уровня соответствуют орбиталям  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , которые не направлены на ионы кислорода, соответственно, отталкивание на них меньше. Лепестки орбиталей  $d_{x^2-y}^2$  и  $d_{z^2}^2$  направлены на кислород, и отталкивание на них больше, то есть электронам менее «удобно» их занимать.

Если расщепление уровней достаточно велико, то электроны перегруппируются, чтобы занять уровни с минимальной энергией.

#### Низкоспиновое состояние

Оксид кобальта  $Co_2O_3$ : свободный ион Co:  $3d^74s^2$ 

 $Co^{3+} - 3d^6$ , **S** – **0** 





При этом будет нарушено правило Хунда – заполнение оболочки с максимальным спином. Нарушение правила Хунда должно компенсироваться существенным выигрышем в энергии.

Как правило, расщепление уровней невелико, и низкоспиновое состояние наблюдается в редчайших случаях.

#### Магнетизм в твердых телах

#### Свободный электрон:

*Спин* – собственный механический момент, обладает магнитным моментом

#### Электронная оболочка атома:

*Орбитальному* механическому моменту электрона на оболочке атома соответствует орбитальный магнитный момент

#### Атомные ядра:

Протон и нейтрон обладают магнитным моментом

#### Спиновый магнитный момент

Спин электрона s=1/2 в единицах  $\hbar$ ,  $m_S=\pm 1/2$  - магнитное квантовое число

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$
 - абсолютная величина спина

$$s_z=\hbar m_S=\pm rac{\hbar}{2}$$
 - проекция спина на ось z

#### Спиновый магнитный момент

Спин электрона s=1/2 в единицах  $\hbar$ ,  $m_S=\pm 1/2$  - магнитное квантовое число

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$
 - абсолютная величина спина

$$s_z = \hbar m_S = \pm \frac{\hbar}{2}$$
 - проекция спина на ось z

Спину – собственному механическому моменту - соответствует спиновый магнитный момент

$$|\mu_z| = \sqrt{3} \, \mu_B$$
 - абсолютная величина спинового магнитного момента  $\mu_z^{\langle S \rangle} = \pm \, \mu_B$  - проекция спинового магнитного момента на ось z

Магнетон Бора: 
$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 0.927*10^{-20} \text{ эрг/ }\Gamma c$$

#### Спиновый магнитный момент

Гиромагнитное отношение для спина:

Отношение спинового магнитного момента к электрона к величине спина (механического момента)

$$g_s' = \left| \frac{\mu_s}{s} \right| = \frac{|e|}{mc}$$

 $g_{\rm s}=2$  - спиновое магнетомеханическое отношение

$$\mu_{z}^{\langle S \rangle} = \pm \mu_{B} = \pm \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} \qquad \qquad \mu_{z}^{\langle S \rangle} = g_{s} m_{s} \mu_{B}$$

$$\mu_{B} = \frac{|e|\hbar}{2mc}$$

#### Орбитальный магнитный момент

Электрон в атоме: n, l,  $m_l$ ,  $m_s$ 

 $|M_L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$  - абсолютная величина механического орбитального момента  $M_Z^{\langle L \rangle} = m_l \, \hbar$  - проекция орбитального момента на ось z

#### Орбитальный магнитный момент

Электрон в атоме: n, l,  $m_l$ ,  $m_s$ 

$$|M_L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$
 - абсолютная величина механического орбитального момента  $M_Z^{\langle L \rangle} = m_l \, \hbar$  - проекция орбитального момента на ось z

### Орбитальному механическому моменту соответствует орбитальный магнитный момент

$$\mu^{\langle l \rangle} = \frac{\left| e \right|}{2mc} M_L$$
 - абсолютная величина орбитального магнитного момента

#### Орбитальный магнитный момент

Гиромагнитное отношение для орбитального движения:

Отношение орбитального магнитного момента к электрона к величине орбитального момента движения

$$g_l' = \left| \frac{\mu^{\langle l \rangle}}{M_L} \right| = \frac{|e|}{2mc}$$

 $g_l = 1$  - орбитальное магнетомеханическое отношение

$$\mu_z^{\langle l \rangle} = \frac{|e|}{2mc} m_l \hbar = m_l \ \mu_B \qquad \Longrightarrow \qquad \mu_z^{\langle l \rangle} = g_l \ m_l \ \mu_B$$

#### Оболочка многоэлектронного атома

**LS-связь** – орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов складываются в результирующие моменты:

$$\boldsymbol{L} = \Sigma \boldsymbol{l}_i \ \bowtie \ \boldsymbol{S} = \Sigma \boldsymbol{s}_i.$$

Полный момент количества: J = L + S.

Электростатическое взаимодействие между электронами в оболочке значительно больше магнитного спин-орбитального взаимодействия. Разности энергий состояний оболочки с различными  $\boldsymbol{L}$  и  $\boldsymbol{S}$  заметно больше, чем разности энергий состояний с различными  $\boldsymbol{J}$  – различными взаимными ориентациями  $\boldsymbol{L}$  и  $\boldsymbol{S}$ .

Энергия спин-орбитального взаимодействия:  $\lambda$  **L-S.** 

Энергетический уровень для какого-то возможного **J**:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\lambda \left[ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right]$$

#### Оболочка многоэлектронного атома

**ЈЈ-связь** – в оболочках тяжелых химических элементов спинорбитальная связь очень велика, поэтому векторы  $l_i$  и  $s_i$  отдельных электронов сначала складываются между собой:

$$j_i = l_i + s_i,$$

а затем происходит суммирование  $j_i$  в суммарный момент атома:

$$\boldsymbol{J}=\Sigma \boldsymbol{j}_{i}.$$

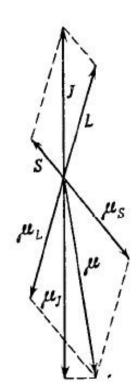
$$\mu_J = \mu_L \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + \mu_S \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})$$

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B$$
,  $\mu_S = \sqrt{S(S+1)}\mu_B$ 

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$
,  $\partial e$ 

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

фактор Ланде электронной оболочки



Эффективный магнитный момент атома – максимальное положительное значение проекции на направление магнитного поля:

$$(\mu_J)_{\text{макс}} = g_J J \mu_B$$

$$g_J=1+rac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$
  $a)$   $S=0$   $\Rightarrow J=L$  чисто орбитальный магнетизм  $g_{J=L}=1+rac{L(L+1)-L(L+1)}{2L(L+1)}=1$   $(g_L)$ 

$$b) \quad L=0 \quad \Rightarrow J=S \qquad \text{чисто спиновый магнетизм}$$
 
$$g_{J=S}=1+\frac{S(S+1)+S(S+1)}{2S(S+1)}=1+1=2 \quad \ (g_S)$$

В металлооксидах как правило L = 0 – орбитальный магнитный момент «заморожен» кристаллическим полем, и работает вариант b)

Эффективный магнитный момент:

$$\mu_{eff} = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

Сравниваем оценку по этой формуле с оценкой, полученной в эксперименте по исследованию температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ .

Намагниченость насыщения (максимальная):

$$\mu_S = g_S \mu_B S$$

Сравниваем оценку по этой формуле с оценкой, полученной в эксперименте по исследованию полевой зависимости магнитного момента M(H).

Эффективный магнитный момент:

$$\mu_{eff} = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

MnO:  $Mn^{2+}$   $3d^54s^2 \rightarrow 3d^5$  S = 5/2

Намагниченость насыщения (максимальная):

$$\mu_S = g_S \mu_B S$$

Эффективный магнитный момент:

$$\mu_{\it eff} = g_{\it S} \mu_{\it B} \sqrt{S(S+1)}$$
 MnO: Mn<sup>2+</sup> 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>  $\rightarrow$  3d<sup>5</sup> S = 5/2 
$$\mu_{\it eff} = g_{\it S} \mu_{\it B} \sqrt{\frac{5}{2} \left(\frac{5}{2} + 1\right)} = g_{\it S} \mu_{\it B} \sqrt{\frac{35}{4}} = \mu_{\it B} \sqrt{35} \approx 5.9 \mu_{\it B}$$

Намагниченость насыщения (максимальная):

$$\mu_S = g_S \mu_B S$$

Эффективный магнитный момент:

$$\mu_{\it eff}=g_{\it S}\mu_{\it B}\sqrt{S(S+1)}$$
 MnO: Mn<sup>2+</sup> 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>  $\rightarrow$  3d<sup>5</sup> S = 5/2 
$$\mu_{\it eff}\approx 5.9\mu_{\it B}$$

Намагниченость насыщения (максимальная):

$$\mu_S=g_S\mu_B S$$
 MnO: Mn^2+ 3d^54s^2  $\rightarrow$  3d^5 S = 5/2 
$$\mu_S=g_S\mu_B\frac{5}{2}=5\mu_B$$

#### Правила Хунда

- 1) Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением суммарного спина S и с наибольшем при этом S значением суммарного орбитального момента L.
- 2) Если L и S не равны нулю, то наименьшей энергией обладает уровень с J = |L-S| (если уровень заполнен меньше, чем наполовину) или с J = L + S (если уровень заполнен больше, чем наполовину)

Терм - электронная конфигурация, определяющая энергетический уровень атома или молекулы.

#### Магнитные моменты нуклонов

Протоны и нейтроны обладают спинами и собственными магнитными моментами, которые служат источниками ядерного магнетизма.

По аналогии с электроном можно было бы ожидать, что протон - заряженная частица со спином ½, будет обладать магнитным моментом равным  $\sqrt{3}\mu_{\rm яд}$ , где

$$\mu_{_{\mathcal{A}\mathcal{O}}} = \frac{\left| e \right| \hbar}{2Mc} = \frac{1}{1836} \mu_{_{B}}$$

Оказалось, что магнитные моменты протона и нейтрона равны соответственно:

$$\mu_p = 2.79 \, \mu_{_{R\partial}}, \quad \mu_n = 1.91 \mu_{_{R\partial}}$$

#### Магнитные моменты атомных ядер

Z	Ядро	A	I	μ, μ <sub>яд</sub>
22 23 24 25 26 27 28 29 31	Ti V Cr Mn Fe Co	47 49 50 51 53 55 56* 56* 60* 61 63 69 71	5/2 7/2 6 7/2 3/2 5/2 3/2 4 7/2 5 3/2 3/2 3/2 3/2	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
34	Se	80	ŏ' ¯	

Спин ядра *I* – полный момент количества движения, векторная сумма орбитальных моментов нуклонов и их спинов.

- 1. **Спин равен нулю** ядра с четным числом протонов (Z) и нейтронов (A-Z).
- 2. Нечетное A (массовое число)
   спин I = (n+1/2)ħ, где n
  = 0,1,2...
- 3. Ядра с нечетным числом протонов и нейтронов **спин**  $I = n\hbar$ , где n = 1,2,3...

$$G = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$
,  $\mu_I = g_{_{\mathcal{A}\partial}}\sqrt{I(I+1)}\mu_{_{\mathcal{A}\partial}}$ 

□ Перерыв

### 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

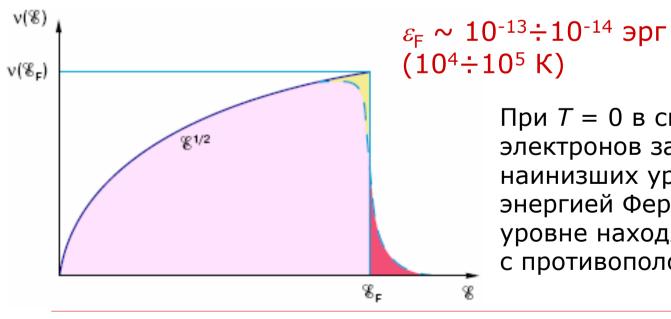
Парамагнитные газы – восприимчивость мала, не зависит от магнитного поля, зависит от температуры по закону Кюри.

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.

<u>Парамагнетизм</u> электронов проводимости – восприимчивость не зависит от магнитного поля, слабо зависит от температуры.

#### Парамагнетизм Паули

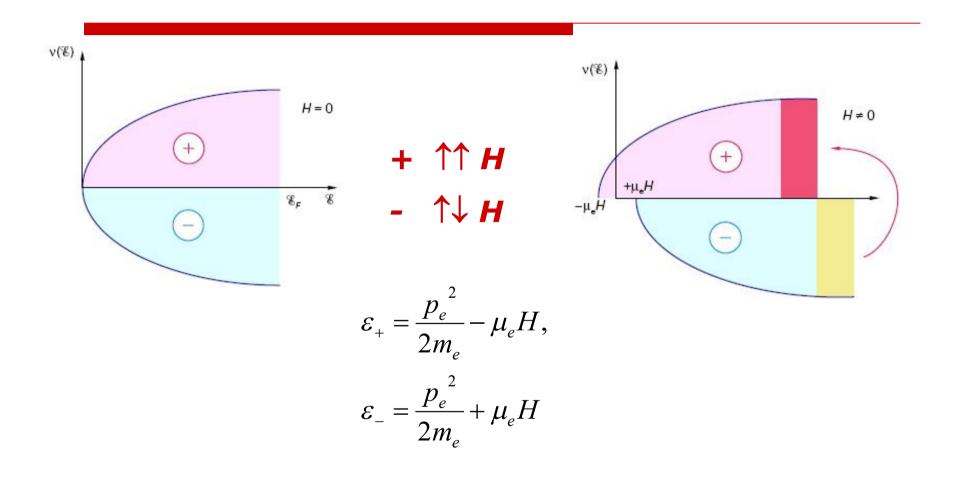
Вольфганг Паули (1890-1958), Нобелевская премия 1945 г. за открытие «Принципа запрета Паули»: два и более тождественных фермиона не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии.





При T=0 в системе N электронов заняты N/2 наинизших уровней до уровня с энергией Ферми  $\varepsilon_{\rm F}$ , на каждом уровне находятся два электрона с противоположными спинами.

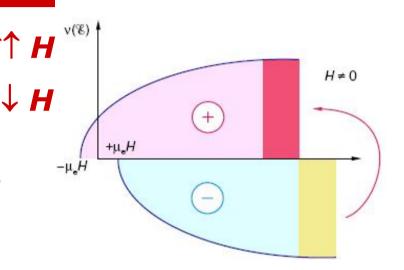
#### Парамагнетизм Паули



#### Парамагнетизм Паули

Во внешнем магнитном поле H +  $\uparrow \uparrow H$ 

$$M_p = \mu_e (N_+ - N_-)$$



из-за разницы количества электронов со спинами вверх и вниз:

$$\pm \mu_e H \frac{v(\varepsilon_F)}{2}$$

Величина магнитного момента и восприимчивость пропорциональны плотности состояний на уровне Ферми:

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

Магнитная восприимчивость парамагнетика Паули (металла) не зависит от температуры.

#### Взаимодействие электронов

Электростатическое взаимодействие

Обменное взаимодействие 
$$\varepsilon_{ex} = -\frac{1}{2}I\,\hat{S}_i\hat{S}_j$$

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.

$$\chi_{ex} = \frac{\chi_p}{(1 - \lambda \chi_p)}, \, \rho \partial e \quad \lambda = \frac{I}{\mu_B^2}$$

#### Критерий Стонера

При выполнении соотношения:

$$\lambda \chi_{\rm p} \ge 1 \ (I \ v (\varepsilon_{\rm F}) \ge 1)$$

в системе коллективизированных электронов в нулевом магнитном поле возникает **ферромагнетизм**. Обменное взаимодействие изменяет энергии подзон (+) и (-), роль магнитного поля играет эффективное поле обменного взаимодействия:

$$H_{\rm mol} = \lambda M$$
 (молекулярное поле).

#### Критерий Стонера

При выполнении соотношения:

$$\lambda \chi_{p} \geq 1 \ (I \ v (\varepsilon_{F}) \geq 1)$$

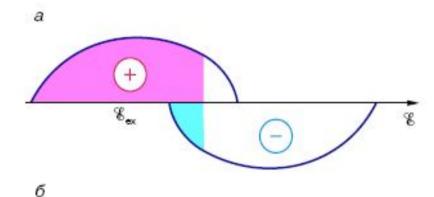
в системе коллективизированных электронов в нулевом магнитном поле возникает **ферромагнетизм**. Обменное взаимодействие изменяет энергии подзон (+) и (-), роль магнитного поля играет эффективное поле обменного взаимодействия:

$$H_{\rm mol} = \lambda M$$
 (молекулярное поле).

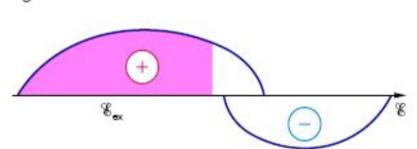
Условие возникновения ферромагнетизма – большая величина параметра обменного взаимодействия и плотности состояний на уровне Ферми. Обменная энергия должна быть достаточно высока, чтобы скомпенсировать повышение кинетической энергии электронов, переходящих из одной подзоны в другую на более высокие уровни 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



Сдвиг подзон со спинами вверх и вниз – результат обменного взаимодействия в системе электронов проводимости.

#### Ферромагнетики в ряду 3d металлов

```
    а-Fe (феррит) 1043 К — точка Кюри (769 °C)
    Со 1394 К — точка Кюри (1121 °C)
    Ni 613 К — точка Кюри (340 °C)
```

Основной механизм формирования магнитного порядка – перекрывание волновых функции 3d-электронов соседних атомов.

Fe, Co, Ni — 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.

#### Ферромагнетики в ряду 3d металлов

```
а-Fe (феррит) 1043 К — точка Кюри (769 °C)

Со 1394 К — точка Кюри (1121 °C)

Ni 613 К — точка Кюри (340 °C)

Ст 310 К — точка Нееля
```

#### Ферромагнетики в ряду 4f металлов

```
Gd 289 K — точка Кюри
Tb 223 K — точка Кюри
Dy 87 K — точка Кюри
Ho 20 K — точка Кюри
Er 19.6 K — точка Кюри
Tm 22 K — точка Кюри
```

Основной механизм формирования магнитного порядка – РККИ взаимодействие: 4f оболочка имеет небольшой размер, существенно меньше межатомного расстояния. Эти оболочки для соседних ионов не могут перекрываться. Обменное взаимодействие создают электроны проводимости, ушедшие с внешней s-оболочки.

#### Ферромагнетики в ряду 4f металлов

```
Gd 289 K — точка Кюри
```

Тb 223 K — точка Кюри

Dy 87 K — точка Кюри

Но 20 K — точка Кюри

Er 19.6 K — точка Кюри

Tm 22 K — точка Кюри

При более высоких температурах уже сформирован магнитный порядок, но магнитная структура является неколлинеарной

#### Антиферромагнетики в ряду 4f металлов

	$T_{\rm N}$ , K	$T_{\rm C}$ , K
Tb	230	223
Dy	179	87
Но	133	20
Er	85	19.6
Tm	60	22

В интервале между  $T_{\rm N}$  и  $T_{\rm C}$  наблюдается спиральная магнитная структура

Ниже  $T_{\rm C}$  - ферромагнетизм

#### 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.

### Экранировка Кондо, компенсация Нагаоки

Спины s-электронов, окружающих магнитный ион, ориентируются антипараллельно суммарному магнитному моменту иона («антиферромагнитное» облако)
При понижении температуры ниже характерной:

#### $T_{\kappa}$ – температуры Кондо

это облако частично нейтрализует магнитный момент иона (в пределе – уменьшает его до нуля).

Такую экранировку разрушает повышение температуры и наличие соседних электронных облаков, которые перекрывают друг друга.

#### Магнетизм коллективизированных электронов

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

<u>Кулоновское отталкивание</u>: 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

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 провзаимодействовать друг с другом, ориентировать магнитные моменты, так что у иона магнитный момент. Делокализованные электроны отталкиваются от группы электронов с ориентированными спинами – магнитный момент иона в 3d-металлах сохраняется. Магнетизм в такой конкуренции энергии обменного системе следствие взаимодействия и кинетической энергии электронов.