

**Квантовые кооперативные явления в
твёрдых телах.**

**Физика магнитных явлений и
низкоразмерный магнетизм.**

А.Н. Васильев, М.М. Маркина

План курса. Раздел 1. Физика магнитных явлений

- 1) Спиновый и орбитальный моменты атома. Переходные металлы.
 - 2) Диамагнетизм. Парамагнетизм, закон Кюри. Классификация магнетиков.
 - 3) Ферромагнетизм. Закон Кюри – Вейсса. Теория молекулярного поля. Обменное взаимодействие и критерий Стонера. Магнитная анизотропия. Магнитострикция. Домены. Процессы намагничивания и магнитный гистерезис.
 - 4) Антиферромагнетизм. Спин – флоп и спин – флип переходы. Метамагнетизм. Неколлинарные и геликоидальные спиновые структуры.
 - 5) Ферримагнетизм. Закон Нееля. Точка компенсации.
 - 6) Основные типы обменных взаимодействий. Суперобменное взаимодействие. Правила Андерсона – Гудинафа – Канамори. Двойное обменное взаимодействие. Взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуйи – Иосиды.
 - 7) Колоссальное магнитосопротивление.
 - 8) Мультиферроэлектричество.
-

План курса. Раздел 2.

Низкоразмерный магнетизм

- 1) Магнитные структуры пониженной размерности.
 - 2) Размерность 0. Димеры.
 - 3) Размерность 1. Спиновые цепочки. Спиновые лестницы. Понятие спиновой щели. Спиновые жидкости.
 - 4) Спин – Пайерлсовский переход. Взаимодействия спиновой, зарядовое и орбитальной подсистем в твердых телах.
-

Квантовые кооперативные явления в твердых телах.

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:

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

При этом l может принимать только значения, меньшие n , т.е. удовлетворять неравенству:

$$0 \leq l < n$$

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_l , называемым магнитным квантовым числом. Проекция момента импульса на заданную ось:

$$M_z = \hbar m_l$$

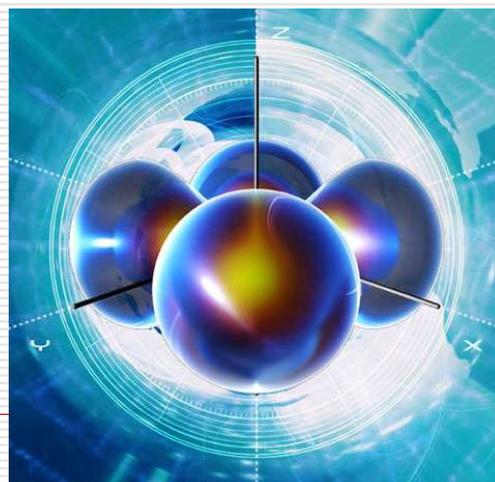
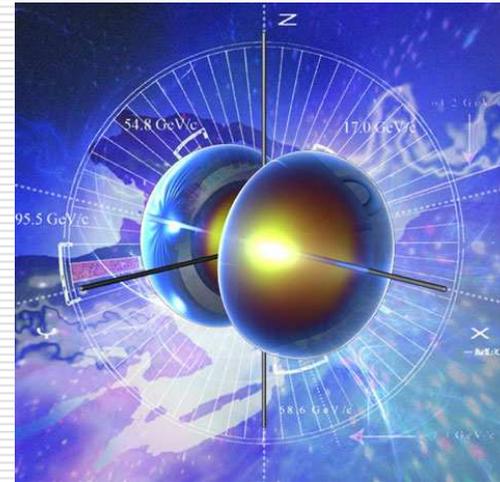
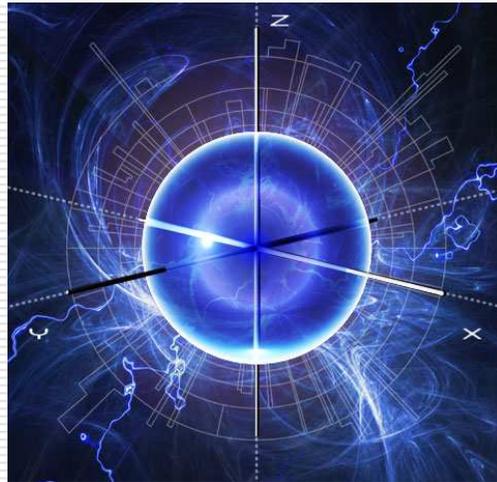
Квантовое число m_l может принимать целочисленные значения, удовлетворяющие неравенству:

$$-l \leq m_l \leq l$$

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 $1/2$, а его проекция, описываемая спиновым квантовым числом m_s может принимать два значения $m_s = \pm 1/2$. С учетом спина кратность вырождения n -го уровня составляет $2n^2$.

Атомные орбитали



Бинарные оксиды 3d - переходных металлов и их функциональные свойства

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



Полностью заполненные
оболочки – ядро Ar

Бинарных оксидов переходных металлов 3d, 4d и 5d групп насчитывается всего несколько десятков. Для ряда 3d-элементов наиболее распространенные из них представлены в таблице.

Sc_2O_3	TiO	VO	Cr_3O_4	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu_2O	ZnO
	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_3O_4	Fe_3O_4	Co_3O_4	Ni_2O_3	CuO	ZnO_2
	Ti_3O_5	V_3O_5	CrO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3				
	TiO_2	VO_2	CrO_3	MnO_2					
		V_2O_5		Mn_2O_7					

Переходные металлы

В переходных металлах внешняя оболочка представлена двумя s – электронами, и поэтому естественным представляется существование бинарных соединений от **TiO** до **ZnO**, где реализуются двухвалентные состояния переходных металлов. В этом плане особняком стоит закись меди **Cu₂O**, где медь одновалентна. Это связано с тем, что в основном состоянии меди (**3d¹⁰4s¹**) на ее внешней оболочке находится всего лишь один электрон. В первом ряду переходных металлов энергия связи 3d электронов очень близка к энергии связи 4s электронов. Именно этим обусловлено существование стабильных оксидов, где реализуются трехвалентные и четырехвалентные состояния металлов. Более того, ванадий может образовывать пятивалентное состояние, хром – шестивалентное состояние и, наконец, марганец – семивалентное состояние. Соединения, где переходный металл присутствует в разных степенях окисления, склонны к зарядовому упорядочению, что и происходит в них с понижением температуры.

Оксид скандия

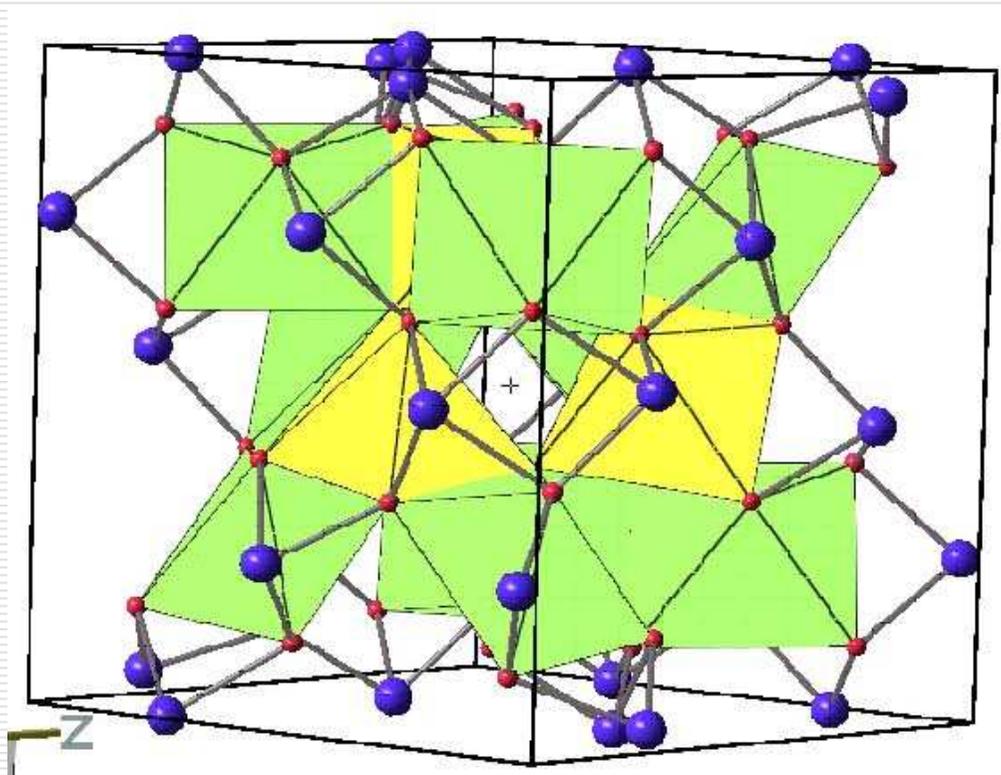
Оксид скандия Sc_2O_3 используется для производства осветительных элементов высокой интенсивности и ферритов с малой индукцией.

Он используется в производстве фианитов в качестве стабилизатора.

Оксид скандия в сочетании с оксидом гольмия в качестве покрытия применяется в производстве фотопреобразователей на основе кремния.

Используется в качестве огнеупорного материала (температура плавления 2450 С). Он обладает малой теплопроводностью, устойчив к термоудару, по стойкости в потоке жидкого металла оксид скандия превосходит все известные материалы.

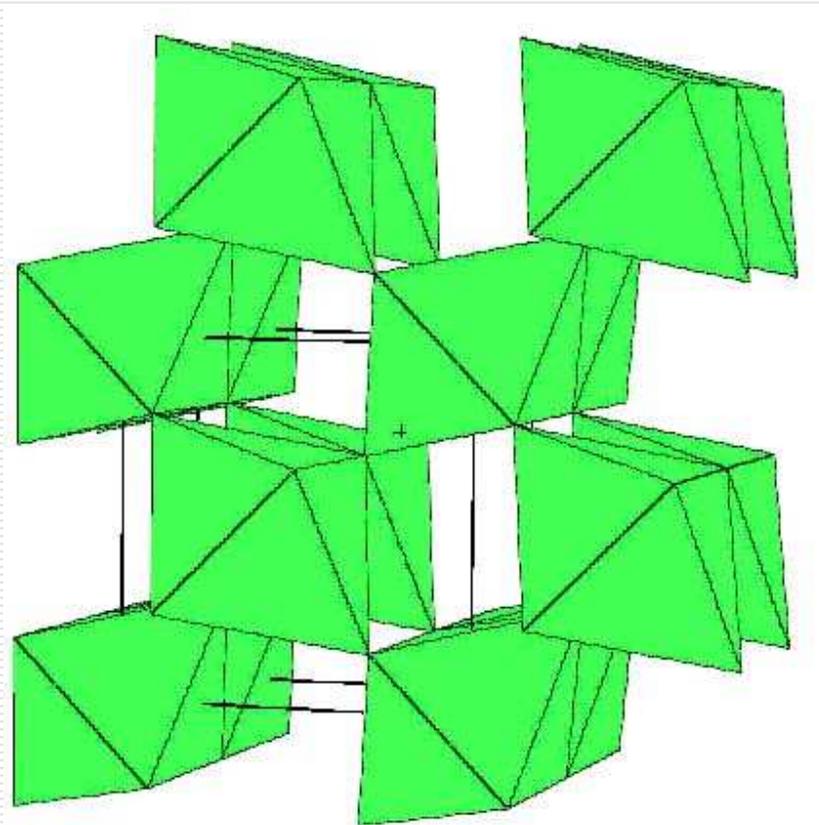
Оксид скандия



Оксиды титана

Среди оксидов титана наиболее наиболее широко используется диоксид TiO_2 . Он известен в виде нескольких кристаллографических модификаций. Кроме **рутила** (кубическая сингония), **анатаза** (тетрагональная сингония) и метастабильного **брукита** (ромбическая сингония), имеются еще две фазы высокого давления: ромбическая и гексагональная. При нагревании анатаз и брукит необратимо превращаются в рутил. Вследствие более плотной упаковки ионов в кристаллах рутила по сравнению с кристаллами анатаза, в рутиле снижена фотохимическая активность и увеличены твердость, показатель преломления и диэлектрическая проницаемость.

Диоксид титана (рутил)



Оксиды титана

Диоксид титана TiO_2 широко применяется в качестве белого пигмента в лакокрасочной промышленности, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве синтетических волокон, пластмасс, керамических диэлектриков, термостойкого и оптического стекла, белой эмали.

Диоксид титана немагнитен. О магнитных свойствах оксида титана (II) TiO ничего не известно. Тригональная модификация оксида титана (III) Ti_2O_3 со структурой корунда упорядочивается при $T_N \sim 470 - 520 \text{ K}$.

Оксиды ванадия

По числу состояний окисления и количеству образуемых им «простых» оксидов ванадий является одним из рекордсменов среди всех химических элементов. Помимо указанных в Таблице, он образует ряд соединений типа

V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$), называемых фазами Магнели.

Оксид ванадия (корунд) V_2O_3

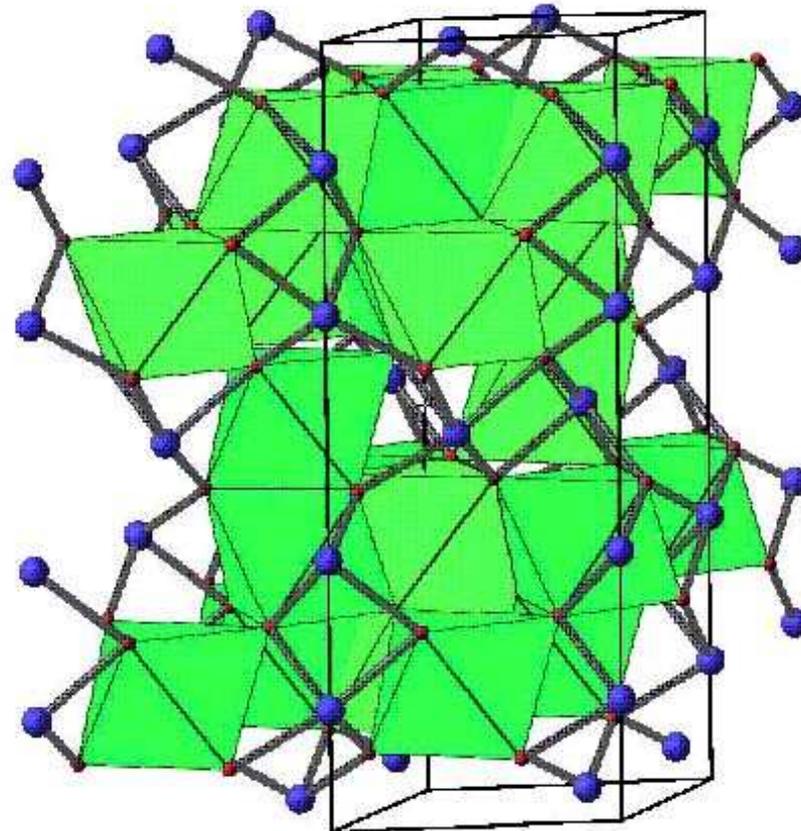
Антиферромагнитные
оксиды ванадия:

VO $T_N = 117$ К,

V_2O_3 $T_N = 160$ К,

VO_2 $T_N = 343$ К,

V_2O_5 является
немагнитным соединением,
которое испытывает
переход между
моноклинным изолятором и
металлом со структурой
рутила при $T \sim 340$ К.

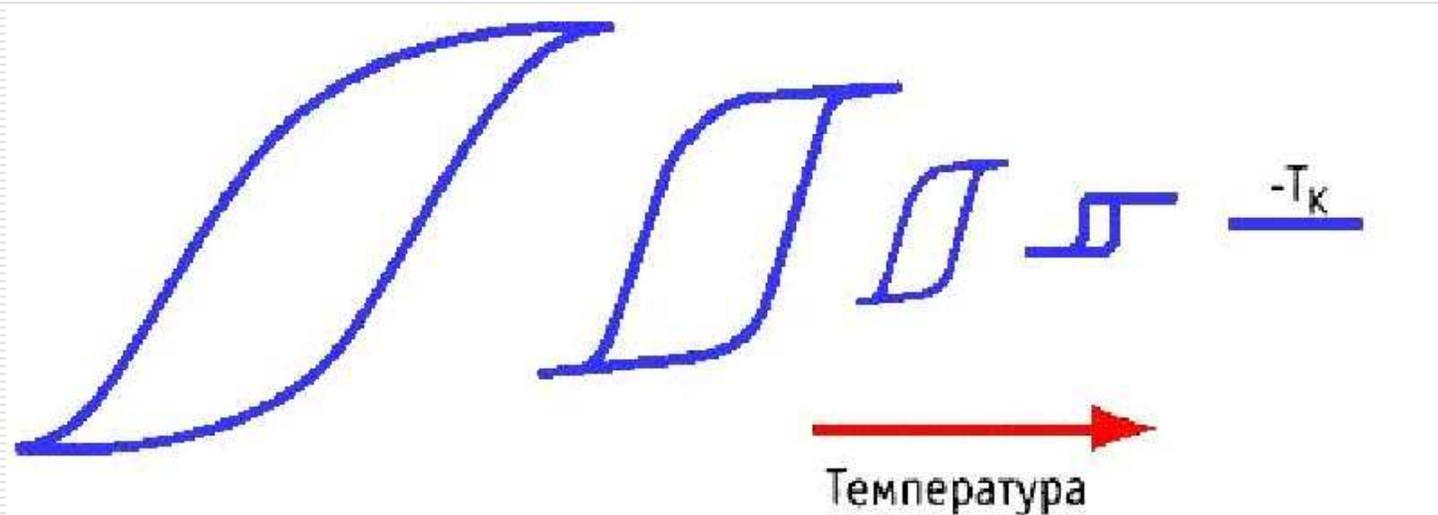


Оксиды хрома

Наиболее широко из четырех известных оксидов хрома используется его диоксид CrO_2 . Основной областью его применения стала магнитная запись. Доступный в виде игольчатых кристаллов диоксид хрома обладает, по-видимому, наиболее высокими параметрами в плане хранения и воспроизведения магнитной информации. Температура ферромагнитного упорядочения в CrO_2 394 К.

Магнитная запись представляет собой способ записи информации, который заключается в изменении магнитного состояния носителя и создания в нем распределения намагниченности, соответствующего записываемому сигналу. Магнитный носитель - это материал, способный намагничиваться под действием внешнего магнитного поля и сохранять приобретенную намагниченность неограниченно долгое время. Помимо железа, кобальта и никеля, к таким материалам относятся некоторые оксиды металлов и ферриты, например гамма-модификация оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, диоксид хрома CrO_2 , феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Оксиды хрома



По мере роста температуры возрастает крутизна наклонных участков петли гистерезиса. При этом уменьшается коэрцитивная сила и максимальная остаточная намагниченность, а отношение B_S/H_K растет. Все это ведет к резкому росту эффективности записи.

Оксиды марганца

Марганец находится в середине ряда 3d переходных элементов и встречается в степенях окисления от Mn^{+1} до Mn^{+7} . Диапазон использования этих оксидов охватывает производство адсорбентов, моющих средств, защитных покрытий и сенсоров. Диоксид марганца представляет собой мощный окислитель во многих реакциях органического синтеза, однако, основной областью применения MnO_2 в настоящее время является производство щелочных батарей.

Смешанный оксид марганца (шпинель) Mn_3O_4

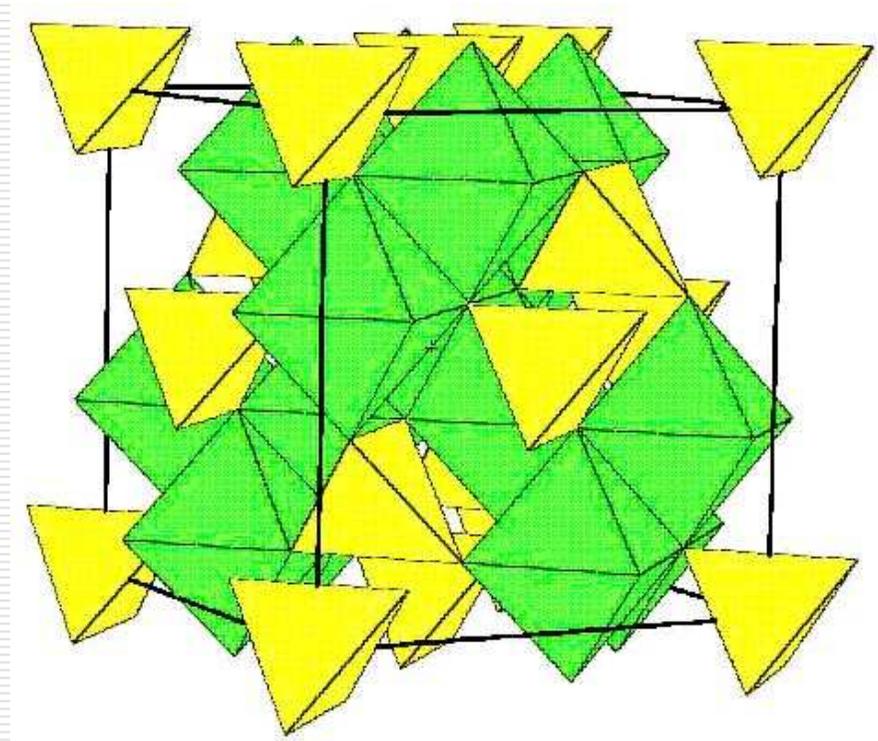
Годовой объем производства диоксида марганца, используемого в производстве электрических батарей достигает 500 000 тонн.

MnO $T_N = 122$ К,

Mn_2O_3 $T_N = 80$ К,

MnO_2 $T_N = 84$ К.

Mn_3O_4
упорядочивается
ферромагнитно при 40 К.



Оксиды железа

Гематит Fe_2O_3 и диоксид хрома CrO_2 широко используются в системах магнитной записи информации.

Практически полезными оказываются представители широкого класса ферромагнетиков и, в частности, ферромагнетики. Особенностью этих материалов является спонтанная, или самопроизвольная, намагниченность. Эта намагниченность возникает ниже температуры Кюри, а по отношению к магнитному полю характеризуется гистерезисом, то есть запаздыванием. Этот эффект обусловлен доменной структурой ферромагнетиков, а точнее, движением в них доменных границ.

Оксид железа FeO – антиферромагнетик при $T_N = 198$ К, гематит α - Fe_2O_3 со структурой корунда имеет температуру Нееля 953 К. Смешанный оксид железа (II, III) Fe_3O_4 упорядочивается ферромагнитно при 858 К.

Оксиды кобальта

Оксид кобальта (II) CoO упорядочивается антиферромагнитно при 291 К.

Co_2O_3 не обладает магнитными свойствами, поскольку кобальт находится в низкоспиновом состоянии.

Оксиды никеля

Характерная особенность химии никеля - склонность к образованию соединений переменного состава, например в системах **Ni - H, Ni - C, Ni - O, Ni - S**. Так, с кислородом образуются окислы NiO_x , где x может меняться от величин меньше единицы (0,97...0,98) приблизительно до 1,7. Эти окислы можно рассматривать как сложные твердые растворы **Ni - NiO, NiO - Ni₂O₃ и NiO - NiO₂**. Подобные твердые растворы (еще более осложненные присутствием воды) - основа положительных электродов никелевых аккумуляторов.

Интересно поведение окислов никеля в стеклах и глазурях: в зависимости от того, какое число атомов кислорода окружает ион никеля, стекло приобретает цвет от пурпурного до желтого; можно добиться и того, чтобы стекло пропускало только ультрафиолетовые лучи.

Оксид никеля NiO имеет температуру Нееля $T_N \sim 520$ К.

Оксиды меди

Атом меди легко отдает внешний электрон, образуя соединения Cu(I). Не все электроны на 3d-оболочке прочно удерживаются ядром, поэтому многие элементы способны притягивать два электрона от атома меди, образуя устойчивый ион Cu^{2+} . Соединения Cu(II) наиболее распространены и более стабильны. Медь образует много соединений в степени окисления +1 и +2, но известны и некоторые нестабильные соединения меди в степени окисления +3.

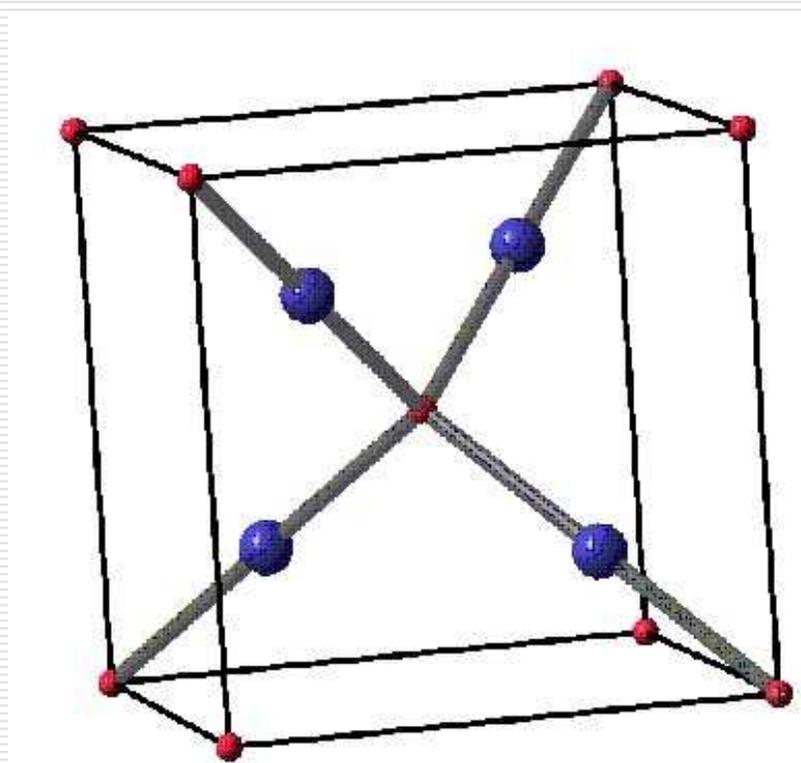
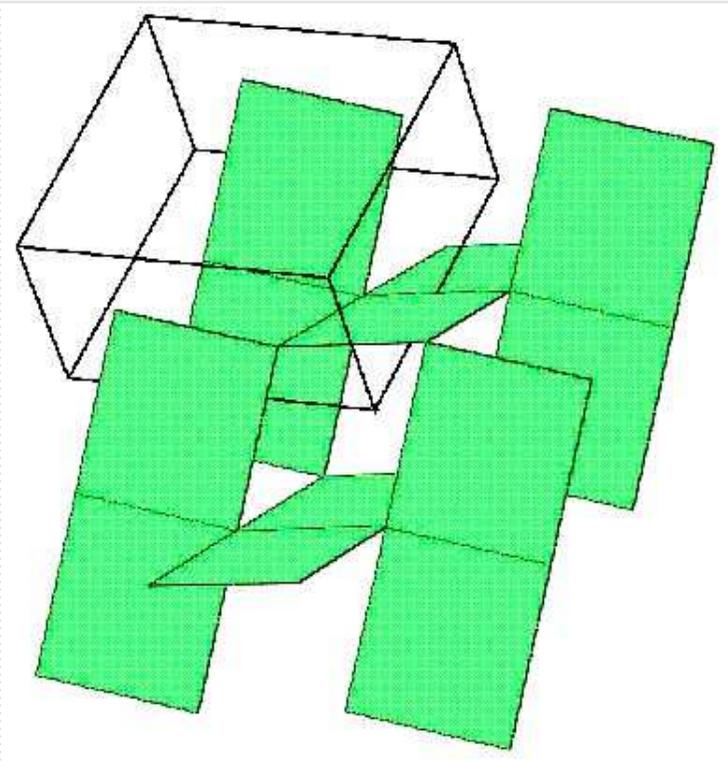
Оксид Cu_2O – темнокрасный кристаллический порошок, применяемый для изготовления рубинового стекла, окрашивания фарфора, гальванопластики металлических поверхностей.

Оксид CuO – черный порошок, активный окислитель, используется для производства солей, окраски в зеленый или голубой цвет стекла, фарфора, глиняных изделий, для очистки нефти от серы и в медицине.

Оксид меди (I) Cu_2O немагнитен, оксид меди (II) CuO имеет температуру Нееля 230 К.

Оксиды меди

CuO (тенорит), Cu_2O (куприт)



Магнетизм в твердых телах

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

$$|\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar, \quad s_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$$

$$\mu_z^{(s)} = \pm \frac{e \hbar}{m c 2} \quad - \text{ проекции магнитного момента}$$

$$\mu_B = \frac{|e| \hbar}{2 m c} = 0,927 * 10^{-20} \text{ эрг} / \text{Гс} \quad - \text{ магнетон Бора}$$

$$|\mu_z| = \sqrt{3} \mu_B \quad - \text{ абсолютная величина спинового магнитного момента электрона}$$

$$g_s' = \left| \frac{\mu_s}{s} \right| = \frac{|e| \hbar}{m c}, \quad g_s = 2 \quad - \text{ магнетомеханическое отношение}$$

$$\mu_z^{(s)} = g_s m_s \mu_B$$

Орбитальный магнитный момент

Одноэлектронный атом: n, l, m_l, m_s

$$|M_L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad M_Z^{\langle L \rangle} = m_l \hbar$$

Орбитальному механическому моменту соответствует орбитальный магнитный момент

$$\mu_z^{\langle l \rangle} = \frac{|e|\hbar}{2mc} m_l = m_l \mu_B \quad g_l = 1$$

$$\mu_z^{\langle l \rangle} = m_l g_l \mu_B$$

$$|M_J| = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \quad \text{где } j = l \pm s$$

Оболочка многоэлектронного атома

LS-связь – орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов складываются в результирующие моменты L и S . Полный момент количества движения равен векторной сумме: $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Электростатическое взаимодействие между электронами в оболочке значительно больше магнитного спин-орбитального взаимодействия. Разности энергий состояний оболочки с различными L и S заметно больше, чем разности энергий состояний с различными J – различными взаимными ориентациями L и S .

Энергия спин-орбитального взаимодействия: $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

Энергетический уровень для какого-то возможного J :

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

Jj-связь – в оболочках тяжелых химических элементов спин-орбитальная связь очень велика, поэтому векторы l_i и s_i отдельных электронов сначала складываются между собой: $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$, а затем происходит суммирование \mathbf{j}_i в суммарный момент атома \mathbf{J} .

Результирующий магнитный момент многоэлектронного атома

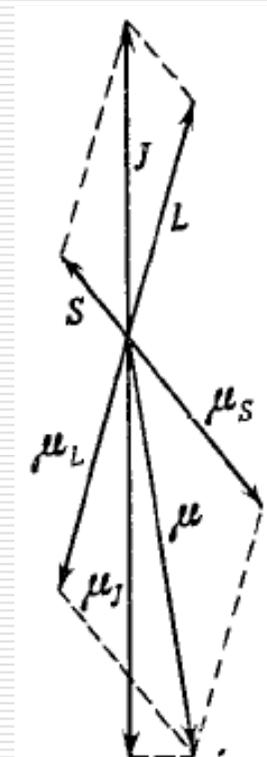
$$\mu_J = \mu_L \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + \mu_S \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})$$

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

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)}\mu_B, \quad \text{где}$$

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

фактор Ланде электронной оболочки



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

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

Правила Хунда

- 1) Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением суммарного спина S и с наибольшим 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)
-

Переходные и редкоземельные элементы

Ряд 3d переходных металлов

$3d^1 4s^2$ (Sc) → $3d^8 4s^2$ (Ni), $3d^{10} 4s^1$ (Cu), $3d^{10} 4s^2$ (Zn)

Ряд 4d переходных металлов

$4d^1 5s^2$ (Y), $4d^2 5s^2$ (Zr), $4d^4 5s^1$ (Nb) → $4d^8 5s^1$ (Rh),
 $4d^{10}$ (Pd), $4d^{10} 5s^1$ (Ag), $4d^{10} 5s^2$ (Cd)

Ряд 4f переходных металлов

$5d^1 6s^2$ (La), $4f^2 6s^2$ (Ce) → $4f^7 5d^1 6s^2$ (Gd), $4f^9 6s^2$ (Tb) →
 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ (Lu)

Магнитные моменты нуклонов

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

По аналогии с электроном можно было бы ожидать, что протон - заряженная частица со спином $\sqrt{3}/2\hbar$, будет обладать магнитным моментом равным $\sqrt{3}\mu_{яд}$, где

$$\mu_{яд} = \frac{|e|\hbar}{2Mc} = \frac{1}{1836} \mu_B$$

Оказалось, что магнитные моменты протона и нейтрона равны соответственно:

$$\mu_p = 2.79 \mu_{яд}, \quad \mu_n = 1.91 \mu_{яд}$$

Магнитные моменты атомных ядер

Z	Ядро	A	I	$\mu, \mu_{яд}$
22	Ti	47	5/2	-0,788130 (84)
		49	7/2	-1,10377 (12)
23	V	50	6	+3,34702 (94)
		51	7/2	+5,1470 (57)
24	Cr	53	3/2	-0,74391 (42)
25	Mn	55	5/2	+3,46766 (14)
26	Fe	57	3/2	+0,05
27	Co	56 ⁺	4	3,855 (7)
		59	7/2	+4,6488 (5)
		60*	5	+3,80 (2)
28	Ni	61	3/2	+0,10 (10)
29	Cu	63	3/2	+2,22664 (17)
31	Ga	69	3/2	+2,01605 (51)
		71	3/2	+2,56158 (26)
34	Se	80	0	—

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 $I = (n+1/2)\hbar$** , где $n = 0, 1, 2, \dots$
3. Ядра с нечетным числом протонов и нейтронов - **спин $I = n\hbar$** , где $n = 1, 2, 3, \dots$

$$G = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \mu_I = g_{яд} \sqrt{I(I+1)}\mu_{яд}$$