

# Влияние кристаллического поля на магнитные ионы

---

Центральный ион – магнитно активный ион.

Лиганды – немагнитные ионы, окружающие центральный ион.

- В неметаллическом кристалле магнитно активные ионы испытывают действие внутрикристаллического поля – электростатическое взаимодействие между магнитным ионом и его окружением.
  - Между магнитными ионами возникает обменное электростатическое взаимодействие.
  - Между магнитными ионами существует магнитное взаимодействие.
  - Имеются взаимодействия, связанные с деформацией решетки вокруг катионов.
-

# Магнитный ион в кристалле

---

Гамильтониан свободного иона,  $N$  электронов на оболочке:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{своб. ион}} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m} - \sum_{k=1}^N \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{k>j=1}^N \frac{e^2}{r_{kj}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}} \quad \sim 10^{-11} \text{ эрг}$$

Гамильтониан магнитных взаимодействий:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}} = \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{LL} + \hat{\mathcal{H}}_{SS}$$

$$d \sim 10^{-14} \text{ эрг}$$

$$f \sim 10^{-13} \text{ эрг}$$

Гамильтониан кристаллического поля, где  $V_{\text{кр}}(r_j)$  – электростатический потенциал поля лигандов:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} = - \sum_{j=1}^N eV_{\text{кр}}(r_j),$$

$$d \sim 10^{-12} \text{ эрг}$$

$$f \sim 10^{-14} \text{ эрг}$$

---

# Величины лигандного поля

---

В зависимости от величин энергетического расщепления, соответствующих электростатическому отталкиванию электронов  $H_{эл}$ , лигандному полю  $H_{кр}$  и спин-орбитальному взаимодействию  $H_{LS}$ , различаются частные случаи:

**Сильные лигандные поля** -  $\Delta_{кр} > \Delta_{эл} \gg \Delta_{LS}$  - нарушение правила Хунда, низко-спиновое состояние.

**Средние лигандные поля** -  $\Delta_{эл} \gg \Delta_{кр} > \Delta_{LS}$  - расщепление в поле меньше, чем расстояние между мультиплетами, но больше, чем расстояние между уровнями.

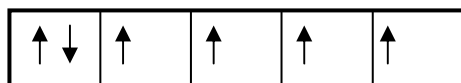
**Слабые лигандные поля** -  $\Delta_{LS} \gg \Delta_{кр}$  - кристаллическое поле слабо возмущает мультиплетную структуру и не может разрушить спин-орбитальную связь на  $f$  - оболочке.

---

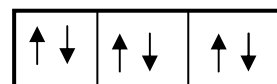
# Низкоспиновое состояние

По правилу Хунда электроны должны занимать орбитали с максимальным суммарным спином.

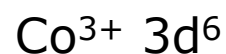
Однако в случае сильных **лигандных полей** некоторые орбитали могут стать «невыгодными» - очень высоко отщепиться вверх по энергии. В таком случае электроны будут занимать нижние орбитали. Спины электронов на одной орбитали направлены антипараллельно, то есть суммарный спин уменьшается.



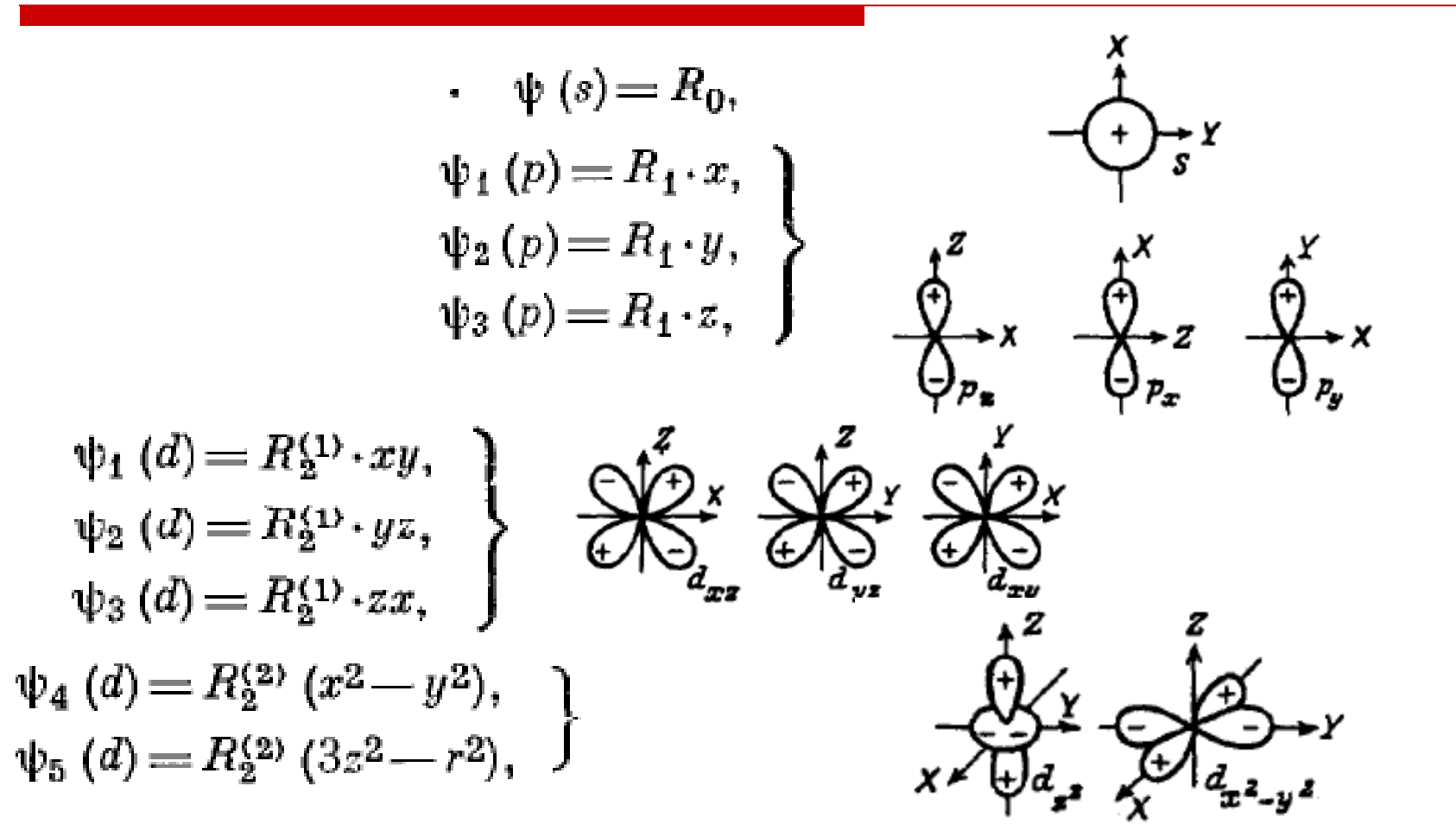
Высокоспиновое состояние  $S = 2$



Низкоспиновое состояние  $S = 0$

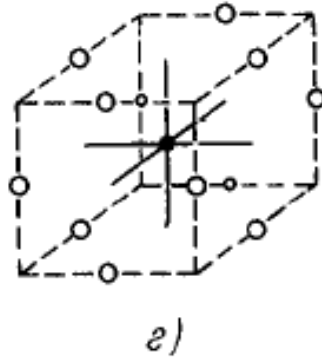
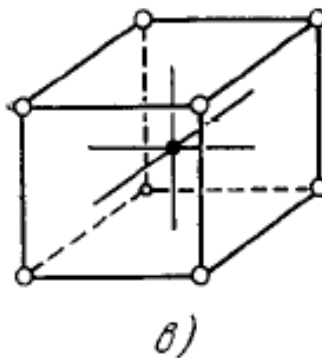
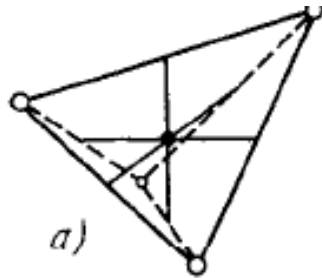


# Волновые функции s-, p-, и d- состояний



Функции  $R_i$  зависят только от модуля  $r$

# Кристаллическое окружение

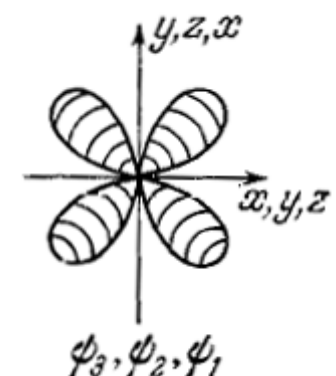
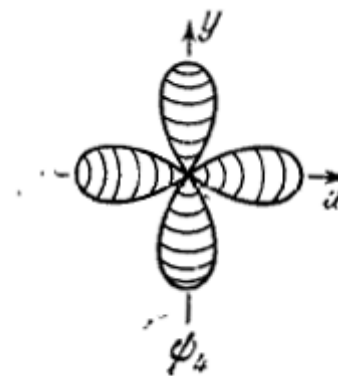
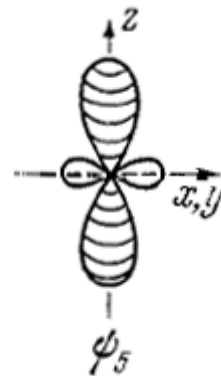


a)  $Z = 4$

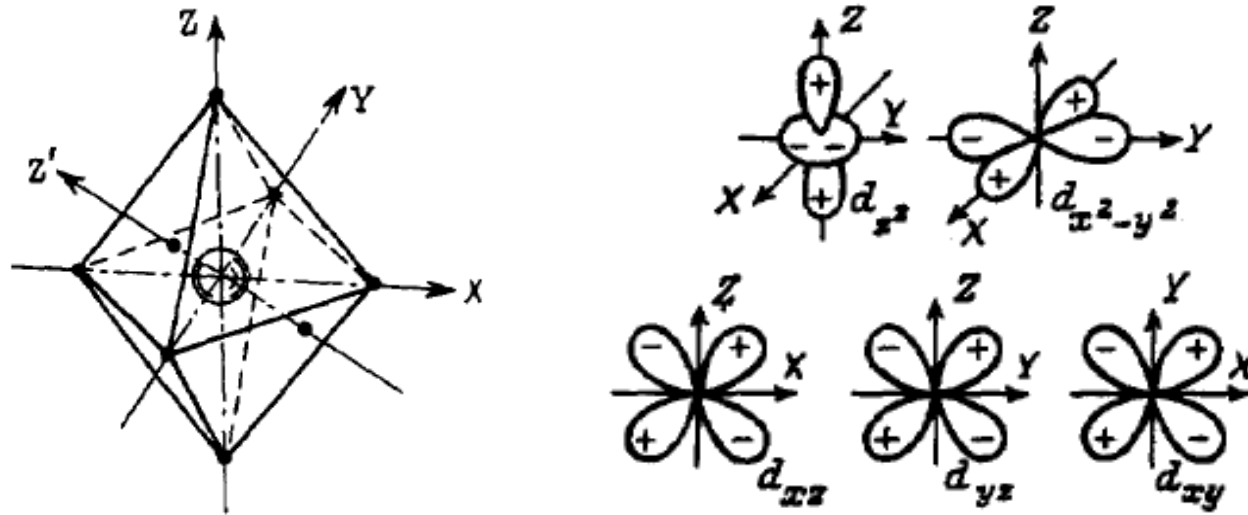
б)  $Z = 6$

в)  $Z = 8$

г)  $Z = 12$

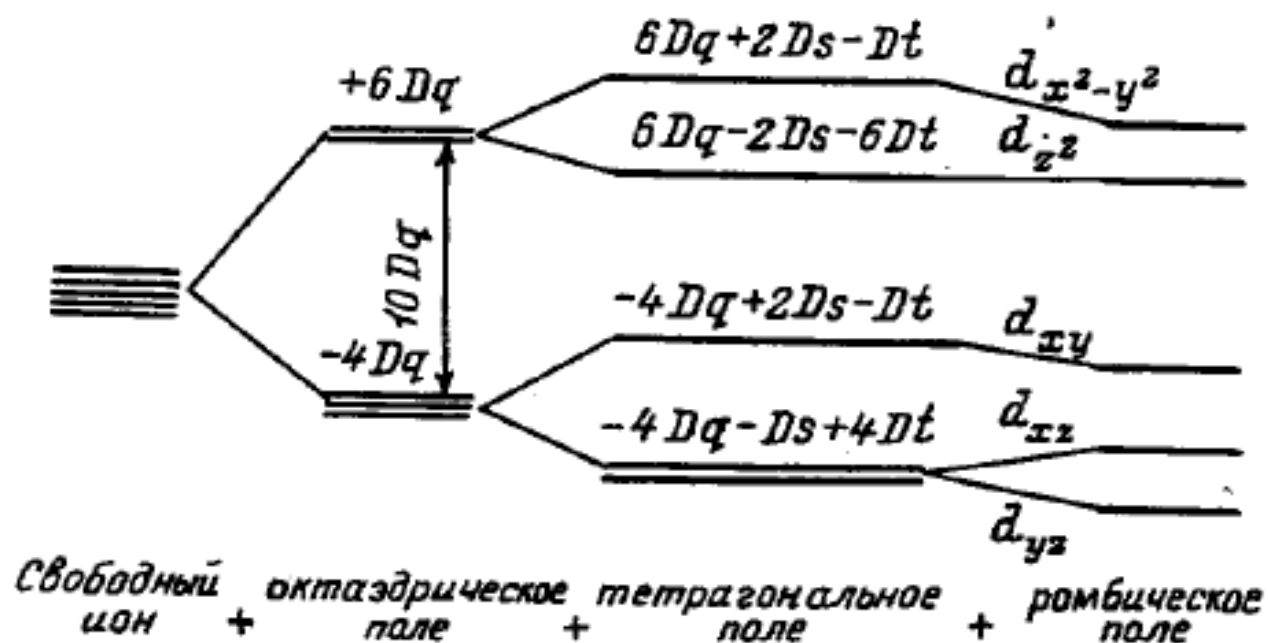


# Расщепление уровней в кристаллическом поле



Максимумы электронной плотности орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  направлены между лигандами. Максимумы электронной плотности на  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  направлены на лиганды. Электроны на этих орбиталях будут сильнее отталкиваться от лигандов, их уровни энергии лежат выше в октаэдрическом поле.

# Искажение октаэдра

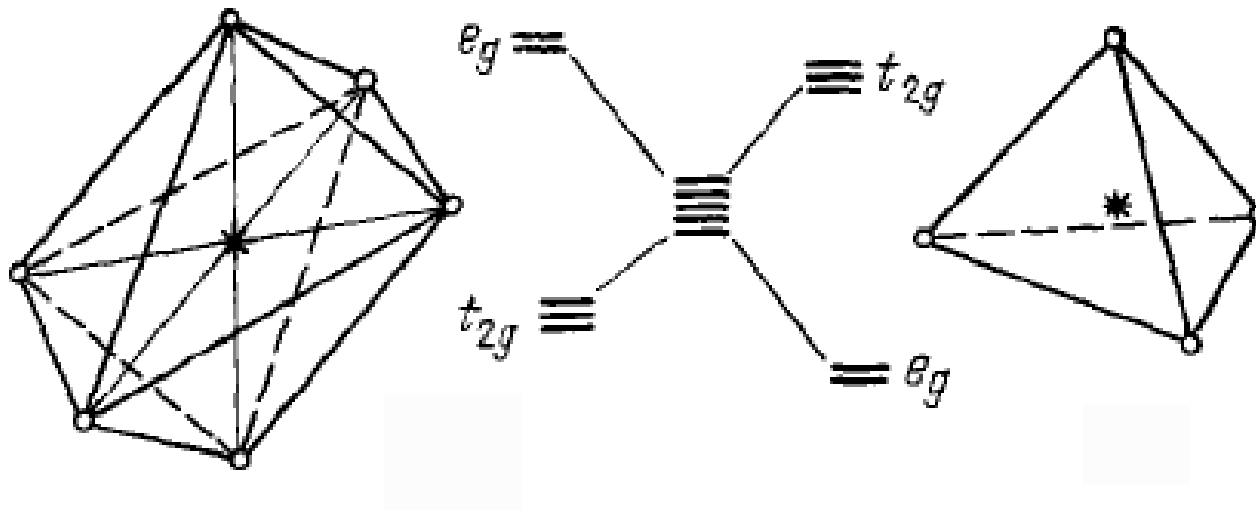


Тетрагональное искажение – растяжение октаэдра вдоль Z, ромбическое искажение – растяжение октаэдра вдоль Y.



# Расщепление $d$ -орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении

---



Группы орбиталей  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) меняются местами в тетраэдре и в октаэдре

---

# Концепция локализованного магнетизма

---

Магнетизм локализованных на ионах магнитных моментов.

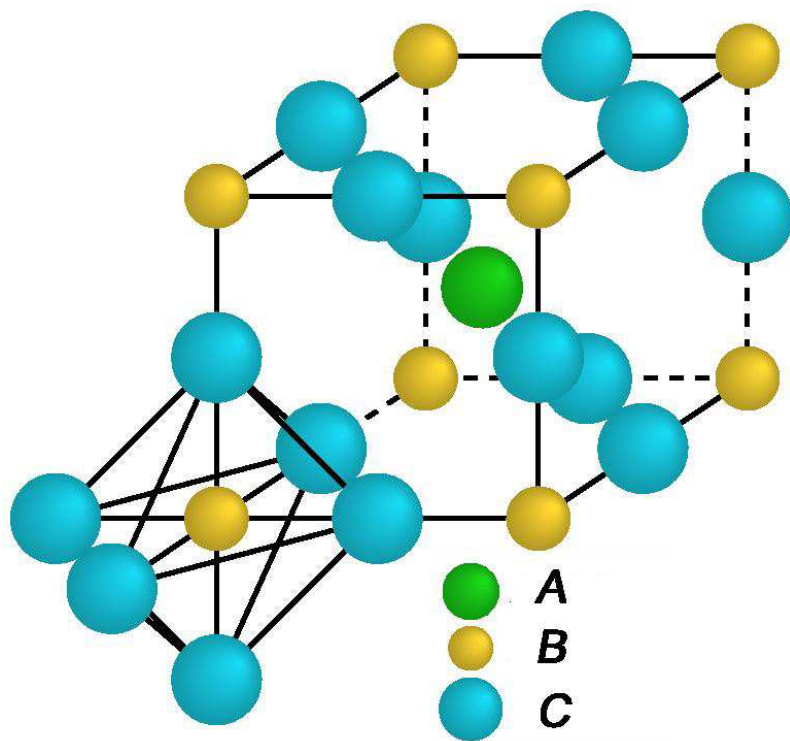
Металлооксидные соединения.

Ионная связь.

Взаимодействие между магнитными моментами осуществляется через лиганды.

1. Является ли данный ион магнитным в соединении?
  2. В каком окружении он находится?
  3. Как возможно организовать взаимодействие с другими магнитными ионами?
-

# Соединения со структурой перовскита



Общая формула  $ABC_3$

Кубическая кристаллическая структура

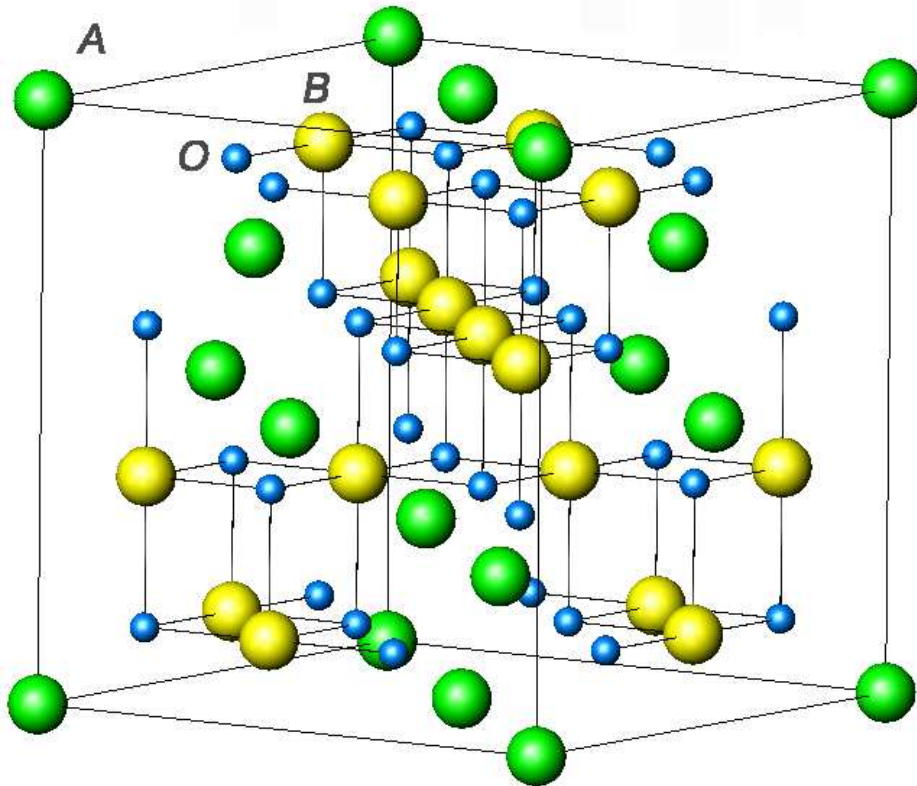
Для металлооксидов -  $ABO_3$

Магнитные ионы в позиции  $B$  образуют простую кубическую решетку

Окружение  $B$ -позиций – правильный октаэдр ионов в позициях  $C$



# Соединения со структурой шпинели



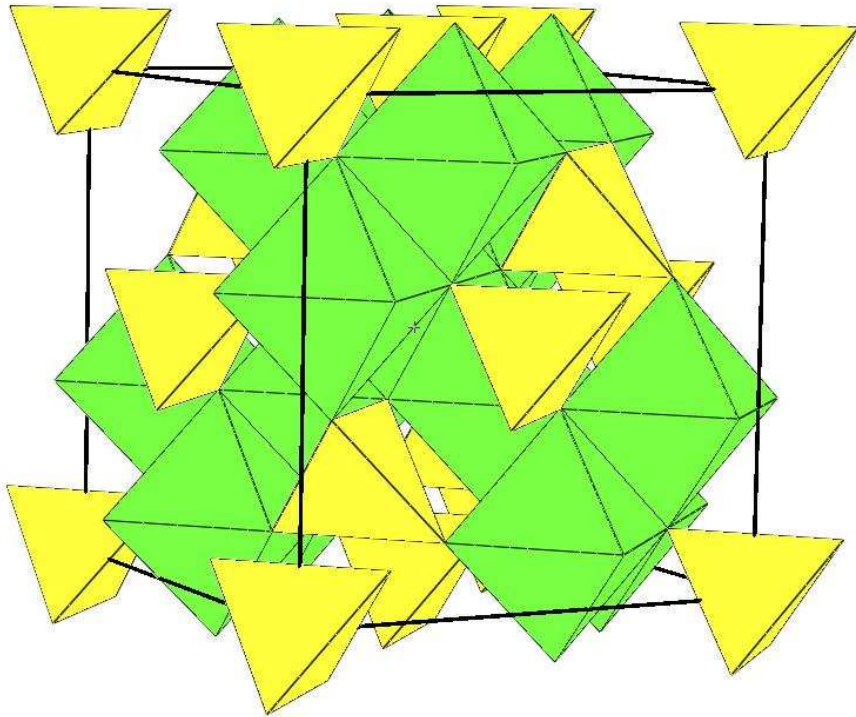
Общая формула:  $AB_2O_4$

Кубическая или тетрагональная  
кристаллическая структура



# Соединения со структурой шпинели

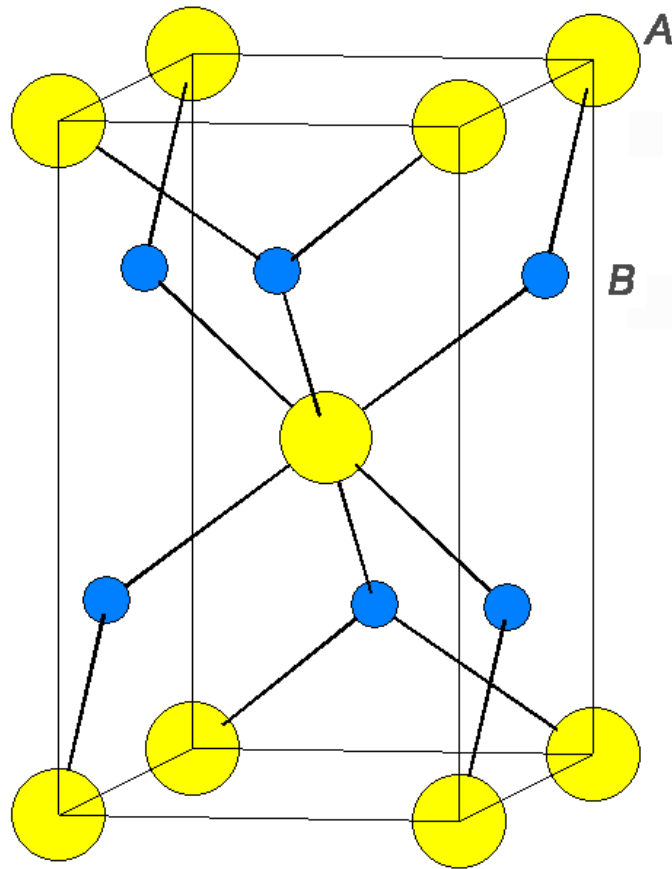
---



Полиэдрическое  
представление структуры  
шпинели  
Окружение *A*-позиций – тетраэдр  
ионов кислорода  
Окружение *B*-позиций –  
правильный октаэдр ионов  
кислорода

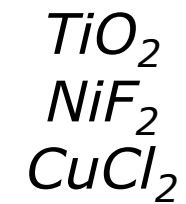
---

# Соединения со структурой рутила



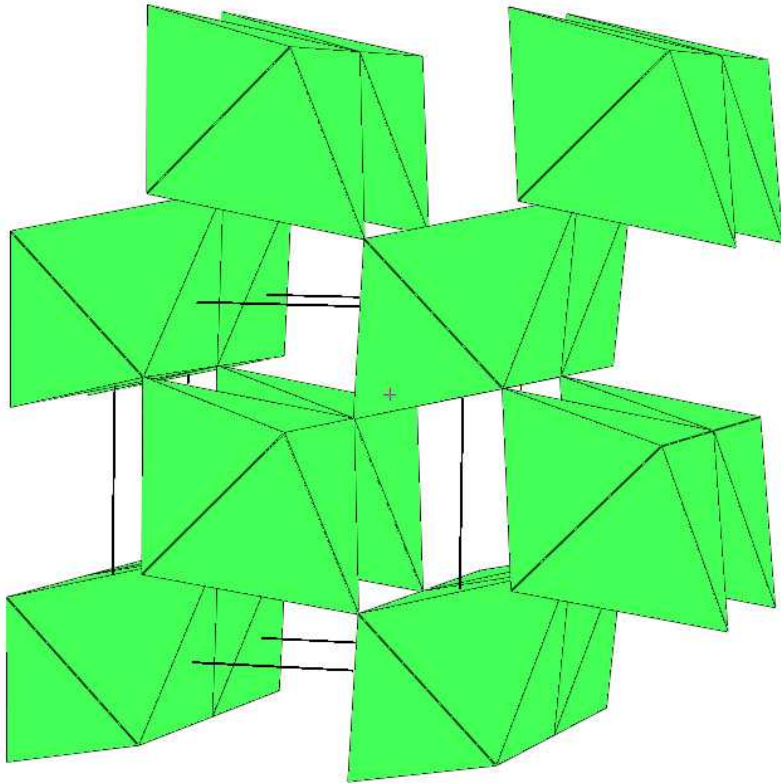
Общая формула:  $AB_2$

Тетрагональная  
кристаллическая структура



# Соединения со структурой рутила

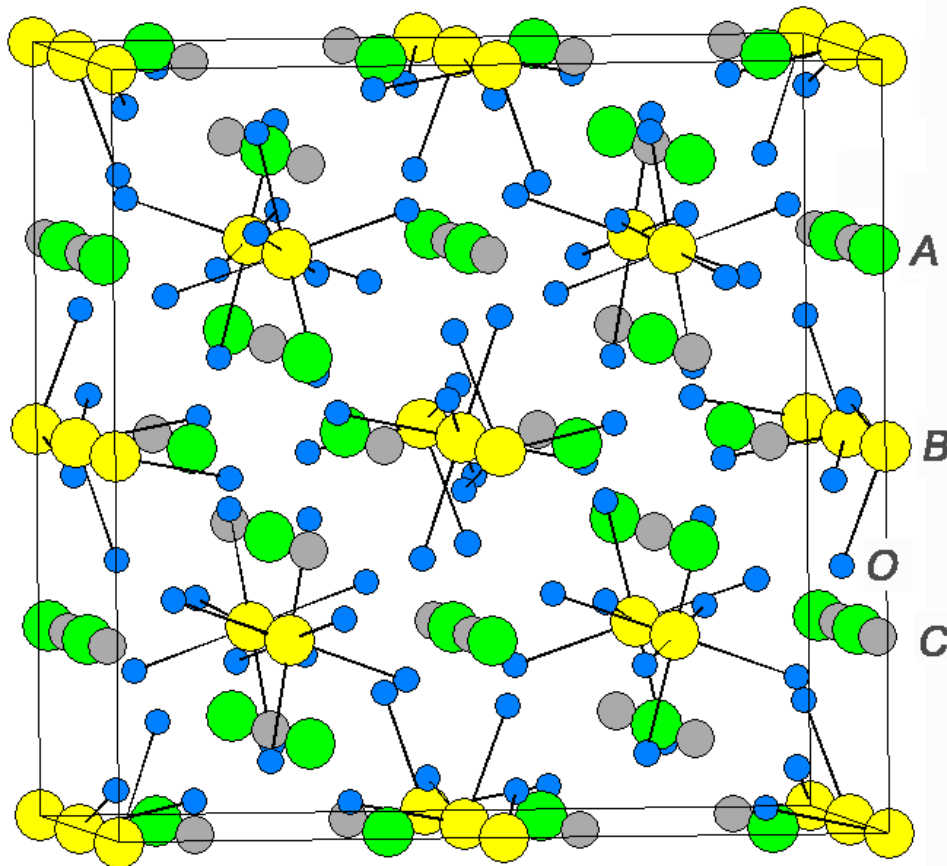
---



Полиэдрическое представление  
структуры рутила  
Ионы в позиции *A* находятся в  
октаэдрическом окружении  
ионов *B* и образуют объемно-  
центрированную решетку

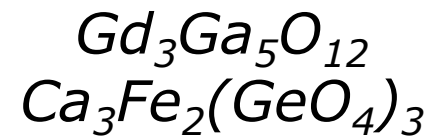
---

# Соединения со структурой граната



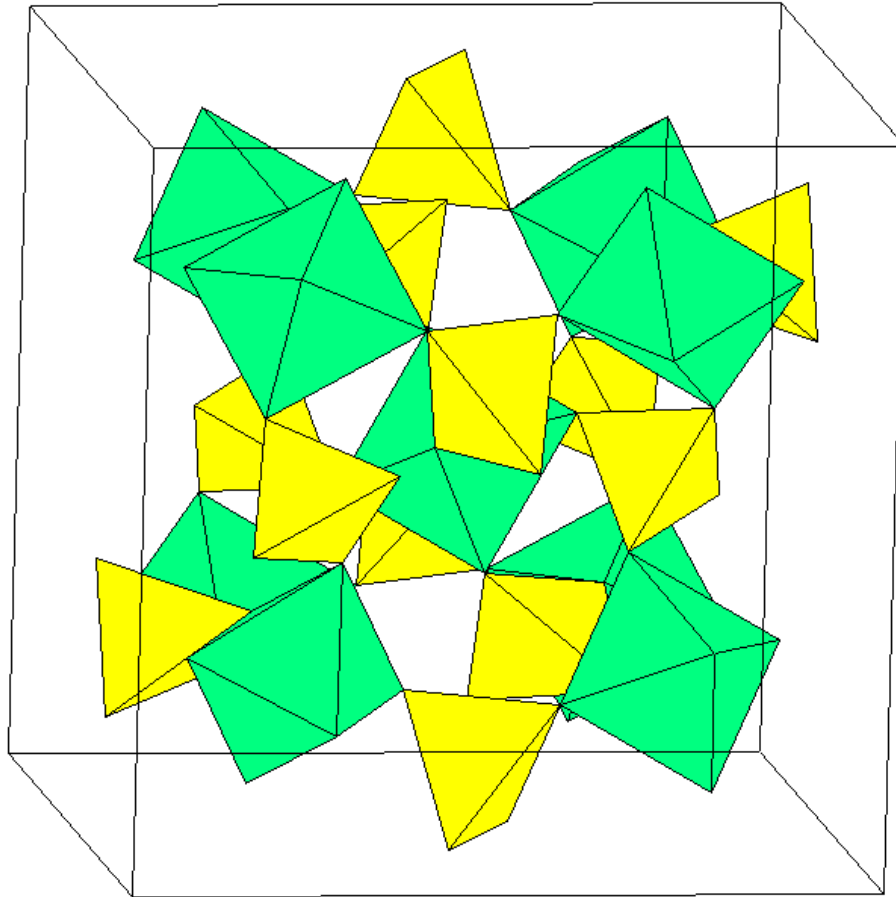
Общая формула:  $A_3B_2(CO_4)_3$

Кубическая кристаллическая структура





# Соединения со структурой граната

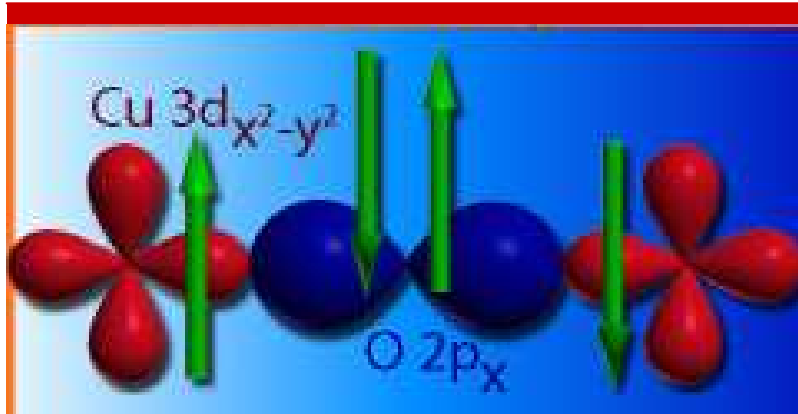


Полиэдрическое  
представление  
структуры граната

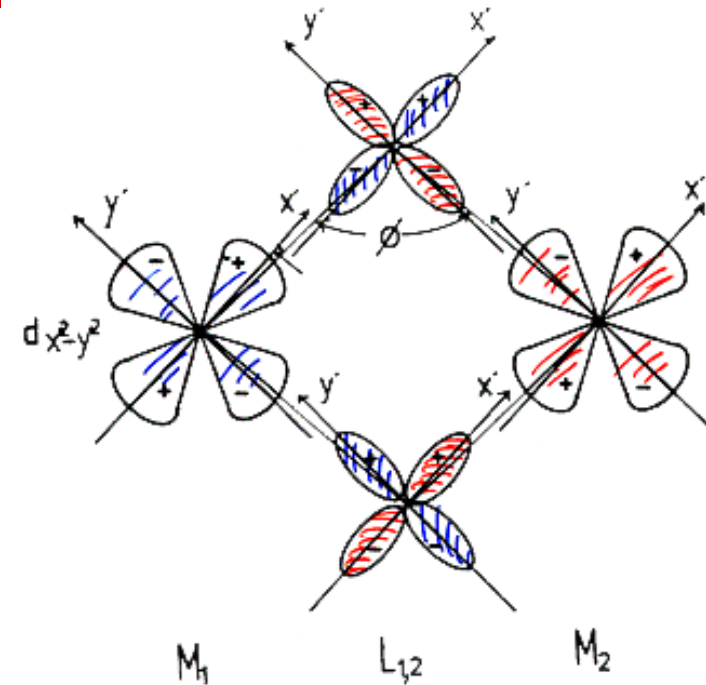
Окружение *B*-позиций –  
кислородный октаэдр, ионы  
в позиции *B* образуют ОЦК-  
решетку.

Окружение позиций *C* –  
тетраэдр.

# Суперобмен



180° суперобмен, приводящий к антиферро-упорядочению соседних магнитных ионов

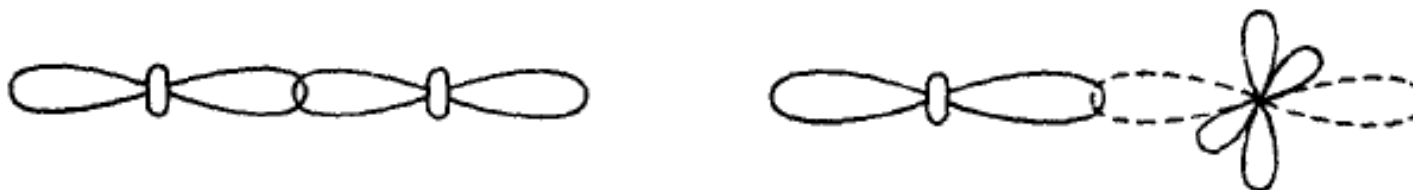


90° суперобмен, приводящий к ферромагнитному упорядочению

# Правила Гуденафа-Канамори-Андерсена

---

- 1) Если на соседних центрах перекрываются наполовину заполненные орбитали, то обмен оказывается антиферромагнитным и достаточно сильным.
- 2) Если перекрываются занятая и пустая орбитали, обмен является ферромагнитным и более слабым.



В полной формулировке правила более детализированы, важен угол в тройке металл-лиганд-металл: при достижении критического угла меняется знак взаимодействия

---

# Двойной обмен Зинера

---



$\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  – антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Mn

Какой механизм обмена в этих соединениях?

Система  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  – переменная валентность марганца,

С ростом  $x$  растет число ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , число ионов  $\text{Mn}^{3+}$  уменьшается

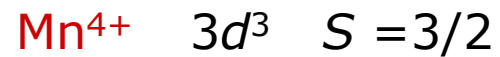
---

# Двойной обмен Зинера

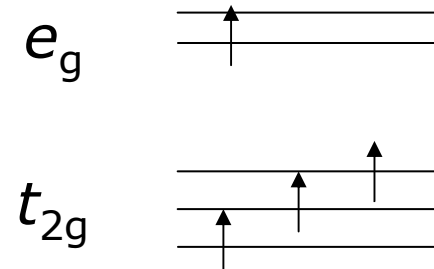
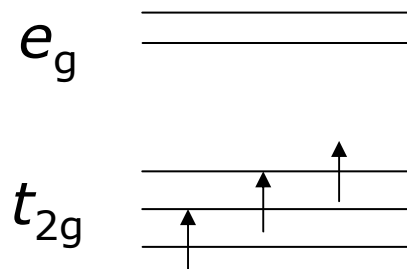


$\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  – антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Mn

Система  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  – переменная валентность марганца:



В октаэдрическом поле:



# Суперобмен и двойной обмен

---

Суперобмен и двойной обмен происходят в системе локализованный магнитный ион – кислород.

**Суперобмен** – одинаковые ионы,  
виртуальные электронные переходы,  
частично антиферромагнитный.

**Двойной обмен** – разновалентные ионы,  
одновременные два прыжка электронов,  
только ферромагнитный.

---