

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Классическим случаем установления магнитного порядка в твердом теле является ферромагнитный или антиферромагнитный дальний порядок, спонтанно возникающий в 3D системе взаимодействующих ионов с локализованным магнитным моментом при понижении температуры.

Установлено, что основное состояние в случае ферромагнетизма является бесщелевым, а в случае антиферромагнетизма основное состояние отделено от первого возбужденного щелью, возникающей за счет анизотропии системы по отношению к направлению внешнего магнитного поля.

Эффекты ближнего и дальнего порядка

Взаимодействия между магнитными ионами являются близкодействующими, то есть важно учитывать соседей по решетке не дальше 4-й координационной сферы, однако эффективные размеры этого взаимодействия гораздо больше. Магнитные взаимодействия существуют при любой температуре, при понижении T их эффективность возрастает.

В приближении молекулярного поля (МП) предполагается, что на выделенный ион действует эффективное магнитное поле H_m , создаваемое всеми другими ионами. В таком приближении $T_C = \theta$, что не выполняется на практике, поскольку теория МП не учитывает эффекты ближнего порядка. В реальных веществах взаимодействие между соседними атомами проявляется при $T \gg T_C$, а закон Кюри-Вейсса не выполняется вблизи T_C .

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

С понижением температуры эффективность магнитных взаимодействий растет, и при некоторой критической температуре в системе происходит фазовый переход в упорядоченное состояние. При фазовом переходе в узкой области температур наблюдаются аномалии на температурных зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и теплоемкости $C(T)$, и возникает спонтанная намагниченность в системе.

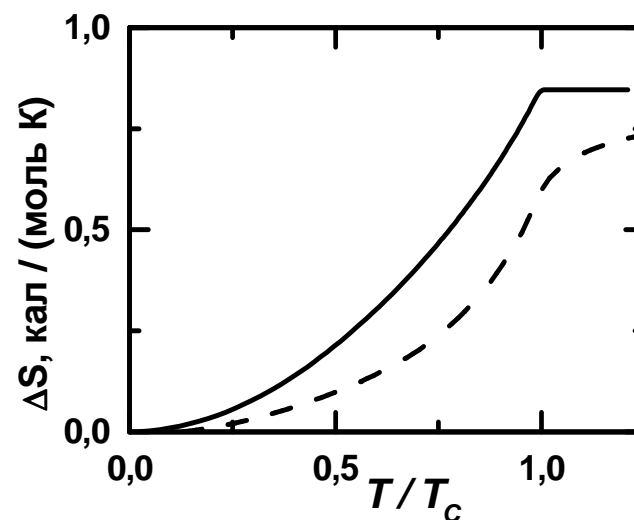
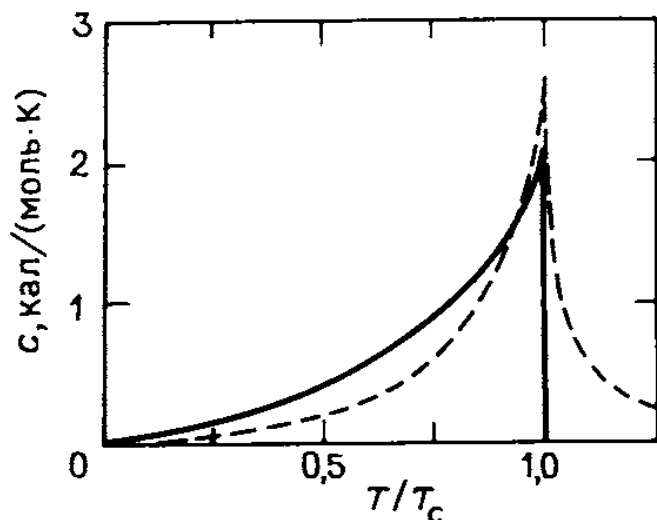
Для любого типа магнитного упорядочения (фм или афм) переход в упорядоченное состояние является фазовым переходом, и при $T \sim T_C$ наблюдается аномалия (как правило λ -типа) в теплоемкости. В случае антиферромагнетика установлено соотношение между $C(T)$ и $\chi(T)$, согласно которому аномалии в теплоемкости определяются положительным бесконечным градиентом $\chi_{||}(T)$ при T_C :

$$C(T) = A \frac{\partial(T\chi_{||}(T))}{\partial T}$$

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Полный порядок в магнитной системе будет достигнут только при $T = 0$, а с ростом температуры увеличивается отношение тепловой энергии к энергии магнитного взаимодействия, соответственно, растет беспорядок в системе. При этом энтропия возрастает, следовательно, существует магнитный вклад в теплоемкость:

$$\Delta S_M = \int_0^T C_M(T) d \ln T$$



Сплошная линия – расчет по теории молекулярного поля, обменное взаимодействие не учитывается. Пунктир – данные для Ni.

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Проинтегрировав $C(T)/T$, можно рассчитать магнитную энтропию. Изменение молярной энтропии, связанное с эффектами дальнего порядка составляет:

$$\Delta S_M = R \ln(2S+1)$$

Ожидаемое изменение ΔS_M в интервале $0 < T < T_C$ никогда не достигается в реальных веществах, поскольку эффекты ближнего порядка при $T > T_C$ всегда вносят дополнительный вклад в дальнедействующее упорядочение. Часть энтропии набирается системой при $T > T_C$, поэтому ΔS_M ($0 < T < T_C$) всегда меньше величины, рассчитанной по формуле.

Величина магнитной энтропии, выделяющаяся при T_C , называется критической энтропией $\Delta S_C = \Delta S_M(T_C)$ и может служить характеристикой «идеальности» системы (100% энтропии при T_C выделится в отсутствие эффектов ближнего порядка).

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Метод спиновых волн позволяет рассмотреть коллективные магнитные возбуждения на фоне основного состояния системы как температурную активацию **магнитных квазичастиц**, называемых **магнонами (спиновыми волнами)**.

В основном состоянии ферромагнитная система полностью упорядочена, все спины выстроены параллельно – это состояние является **«вакуумом»**, нет никаких частиц. Возбуждение системы соответствует тому, что спин «отклоняется» от упорядоченного состояния, то есть одна из его компонент изменяет свое значение. Такие **элементарные возбуждения** называют **магнонами**. При $T \neq 0$ над вакуумом существует газ квазичастиц. Каждый магнон соответствует возбуждению одного спинового отклонения, и является, таким образом, коллективным возбуждением всей системы с сильной пространственной корреляцией электронных спинов. При этом количество упорядоченных спинов уменьшается.

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Для простой решетки с периодом a и взаимодействием только ближайших соседей при малых значениях волнового вектора энергия магнона пропорциональна q^2 :

$$E_q \approx 2SJq^2a^2$$

Магноны в ферромагнетике ведут себя как слабо взаимодействующие квазичастицы и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, их спектр является бесщелевым. Таким образом, при $T = 0$ все магноны находятся в основном состоянии с нулевой энергией (Бозе-конденсат), а при повышении температуры возникает n возбужденных магнонов. Полный спин системы NS уменьшается на n , и намагниченность убывает.

Магноны в ферромагнетике вносят дополнительный вклад в удельную теплоемкость пропорциональный $T^{3/2}$.

Коллективные магнитные возбуждения в антиферромагнетике

Применение метода спиновых волн к антиферромагнитной системе также возможно, но в этом случае необходимо сразу учесть присутствие внутреннего «поля анизотропии» H_A , которое параллельно локальной ориентации спинов в каждом узле (направлено «вверх» в узле со спином +1, и направлено «вниз» в узле со спином -1). Это поле определяет направление оси квантования, которое может не совпадать с направлением внешнего поля, и стабилизирует это направление. Существование поля анизотропии приводит к тому, что основное состояние антиферромагнетика является устойчивым и отделено щелью в спектре магнонов от первого возбужденного состояния.

В случае $\mu H_A \ll pSJ$ (p – число ближайших соседей) частота магнона будет линейно зависеть от волнового вектора, также как и для спектра фононов. Вклад магнонов в удельную теплоемкость будет в этом случае пропорционален T^3 .

Коллективные магнитные возбуждения в антиферромагнетике

Рождение магнона в антиферромагнетике связано не с переворотом одного спина, а с появлением двух спиновых отклонений на соседних ионах. Даже при $T = 0$ среднее спиновое отклонение не обращается в ноль, а ведет себя подобно интегралу:

$$n \sim \frac{N}{2} \int \frac{1}{q} d\vec{q}$$

Этот интеграл сходится, только когда \vec{q} принадлежит двумерному или трехмерному множеству, а в 1D случае интеграл расходится, то есть, в одномерном антиферромагнетике нет устойчивого упорядоченного состояния даже при $T = 0$. Но в 2D и 3D случаях флуктуации, связанные не с температурным возбуждением магнонов, а с обменным взаимодействием соседей уже достаточны, чтобы разрушить основное упорядоченное состояние, и магнитный момент каждой из подрешеток не достигает максимума.

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Система взаимодействующих 3D спинов описывается в общем случае гамильтонианом типа:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Чтобы определить, к примеру, форму температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ вблизи T_C , необходимо найти решения этого гамильтониана взаимодействующей системы многих тел. Такую задачу не удастся решить точно, ввиду ее до сих пор непреодолимой математической сложности, и описание кооперативных явлений и фазовых переходов в системе производится на основе экспериментальных данных и численных расчетов. Чтобы получить некоторые теоретические предсказания, необходимо упростить гамильтониан.

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Первым тривиальным шагом является предположение, что обменное взаимодействие является постоянной величиной для трех направлений в решетке ($J_x = \text{const}$, $J_y = \text{const}$, $J_z = \text{const}$). Тогда гамильтониан системы выражается через сумму произведений операторов проекций полного спина узла:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} \left(J_x \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right)$$

Следующим шагом упрощения является ограничение дальности взаимодействия. Рассматривается взаимодействие ионов, отстоящих друг от друга на 1-2 периода решетки, размерность системы понижается. Многие термодинамические параметры зависят от размерности магнитной подсистемы гораздо сильнее, чем от кристаллической структуры вещества.

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Размерность спина	Константы обмена	Модель
$n = 3$ $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1)$	$J_x = J_y = J_z$ $J_x = J_y, J_z = 0$ $J_x = J_y = 0, J_z$	Гейзенберга XY Z
$n = 2$ $S_x^2 + S_y^2 = S(S+1)$	$J_x = J_y$ $J_x = 0, J_y$	Планарная Планарная модель Изинга
$n = 1$ $S_z^2 = S(S+1)$	J_z	Изинга

L.J. de Jongh and A.R. Miedema. Adv. Phys., **23**, pp. 1-26 (1974)

Квантовая модель Гейзенберга

Изотропное обменное взаимодействие, описываемое моделями Гейзенберга ($n = 3, J_x = J_y = J_z$) и планарной ($n = 2, J_x = J_y$) возможно только для высокосимметричного расположения магнитных ионов в системе. Общий вид гамильтониана в этом случае:

$$\hat{H} = -J \sum_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Несмотря на массу возможностей для анизотропии, существует много систем, где такие модели применимы. Как правило, магнетизм в этих соединениях связан с присутствием ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} . Примером магнитного диэлектрика, для которого расчеты магнитной теплоемкости по модели Гейзенберга дают хорошее согласие с экспериментом, является $KNiF_3$. Это соединение имеет высокосимметричную кубическую структуру перовскита, спин $S = 1$ находится на ионе Ni^{2+} .

Квантовая модель Изинга

Модель Изинга ($n = 1, J_z$) соответствует сильной анизотропии. Рассматривается оператор проекции спина только на одно направление, гамильтониан системы упрощается, и уровни энергии имеют следующий вид:

$$E = -J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

где спиновое число в каждом узле решетки может принимать два значения $\sigma_i = \pm 1$. Такая модель не дает точного описания ферромагнитной или антиферромагнитной системы, она интересна тем, что допускает математическое решение.

Лучшими примерами 3D систем Изинга являются изоморфные соединения Cs_3CoCl_5 и Rb_3CoCl_5 . Их тетрагональная структура содержит ионы Co^{2+} в тетраэдрическом окружении ионов Cl, разделенные ионами Cs(Rb) и ионами Cl так, что магнитные атомы образуют простую кубическую решетку.

Квантовая модель Изинга

Преимущество модели Изинга состоит в том, что расчет термодинамических свойств можно свести к комбинаторной задаче. Энергия системы и статистическая сумма записываются в виде:

$$E = -pN \frac{J}{2} + 2N_{\uparrow\downarrow} J$$
$$Z = y^{-\frac{pN}{4}} \sum_{N_{\uparrow} N_{\uparrow\downarrow}} g(N, N_{\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow}) = y^{-\frac{pN}{4}} \Lambda_N(y)$$

где p - координационное число решетки, N - полное число атомов в системе, $N_{\uparrow(\downarrow)}$ - число атомов со спином направленным вверх (вниз), $N_{\uparrow\downarrow}$ - число пар соседних спинов с антипараллельным направлением спинов, $g(N, N_{\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow})$ - число способов, которыми можно реализовать в решетке N_{\uparrow} спинов вверх, чтобы при этом было ровно $N_{\uparrow\downarrow}$ пар соседних антипараллельных спинов, и число атомов со спином направленным вверх (вниз), $y = e^{-2J/kT}$.

Точные решения задачи Изинга

Задача Изинга допускает точное решение для двух частных случаев:

- 1) Расчет основного состояния линейной бесконечной цепочки магнитных атомов. Для доказательства используется общая техника "*Bethe ansatz*", впервые для этого случая примененная Изингом.
- 2) Расчет основного состояния 2D квадратной решетки, проведенный Онзагером.

Для 3D решеток точных решений задачи Изинга не найдено. Можно предположить, что в 3D системе топологические условия более благоприятны для реализации упорядоченного основного состояния, чем в 2D и 1D случаях

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Линейная бесконечная цепочка магнитных атомов, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием J .



Важным результатом точного решения в 1D случае является то, что решение, соответствующее появлению спонтанной намагниченности в системе при $T \neq 0$, отсутствует, то есть линейная бесконечная цепочка магнитных атомов не упорядочивается при любой конечной температуре. Основное состояние достигается только при $T = 0$, щели в энергетическом спектре магнитных возбуждений нет.

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Дальний порядок в цепочке атомов, связанных обменным взаимодействием J , разрушается переворотом одного спина. При этом магнитная энергия увеличивается на J , а энтропия увеличивается на $k \ln N$. Изменение свободной энергии при перевороте спина записывается как:

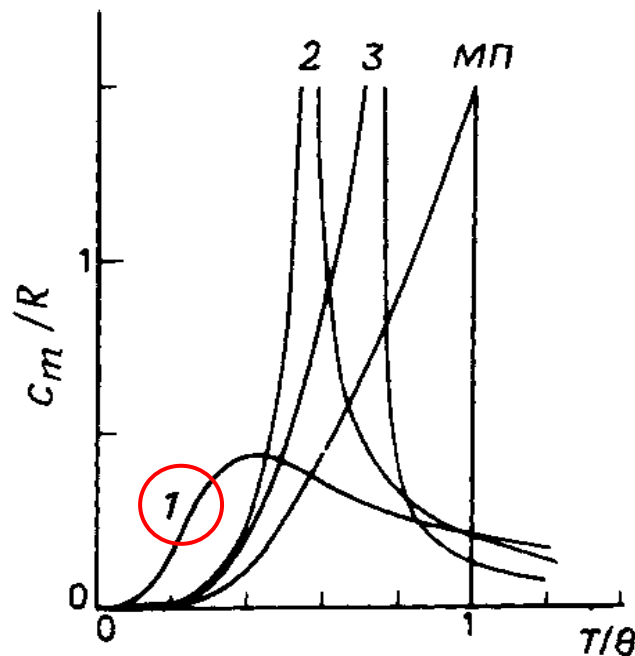
$$\Delta F = J - kT \ln N$$

и может быть сделано отрицательным при любой сколь угодно низкой температуре, за счет выбора достаточно большого значения N – числа атомов в цепочке.

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Свободная энергия является непрерывной функцией температуры, магнитная теплоемкость определяется формулой:

$$C_M = R \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \operatorname{sch}^2 \left(\frac{J}{kT} \right)$$



Одномерный случай (кривая 1) – магнитная теплоемкость имеет плавный максимум в окрестности $kT = J$, но не обнаруживает фазового перехода.

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Благодаря уникальной возможности точного решения задачи Изинга в одномерном случае, теория свойств одномерной магнитной цепочки со спином $S = 1/2$ подробно разработана, сделано множество численных расчетов, и эти результаты подтверждены экспериментально. Дальнейшее усложнение магнитной структуры и реальные взаимодействия между низкоразмерными элементами в 3D кристалле приводят к появлению совершенно новых свойств в этих системах. Примерами могут служить спин-Пайерлсовский переход, обнаруженный в CuGeO_3 - единственном на сегодняшний день неорганическом веществе с такими свойствами, и сложный фазовый переход в NaV_2O_5 , связанный с зарядовым упорядочением, структурным превращением и открыванием щели в спектре магнитных возбуждений.

Решение задачи Изинга в двумерном случае

В случае 2D решетки дальний магнитный порядок разрушить не так легко, как в 1D. Например, может существовать замкнутая область, с измененными значениями спинов. Граница области представляет собой L связей типа $\uparrow\downarrow$. Образование этой границы приводит к увеличению энергии системы на LJ , а энтропия при этом увеличивается на величину $\sim k \ln L^3$ (это грубая оценка основана на том, что существует $\sim L^3$ способов провести границу области). Изменение свободной энергии в этом случае равно:

$$\Delta F = LJ - kT \ln L^3$$

и становится положительным при температуре $T < 2J / k \ln 3$. Ниже этой температуры в основном состоянии будет магнитный порядок, устойчивый по отношению к переворотам спинов в решетке.

Решение задачи Изинга в двумерном случае

Результаты точного расчета определяют значение критической температуры T_C , ниже которой 2D решетка спинов Изинга ферромагнитна или антиферромагнитна:

$$kT_C = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})}$$

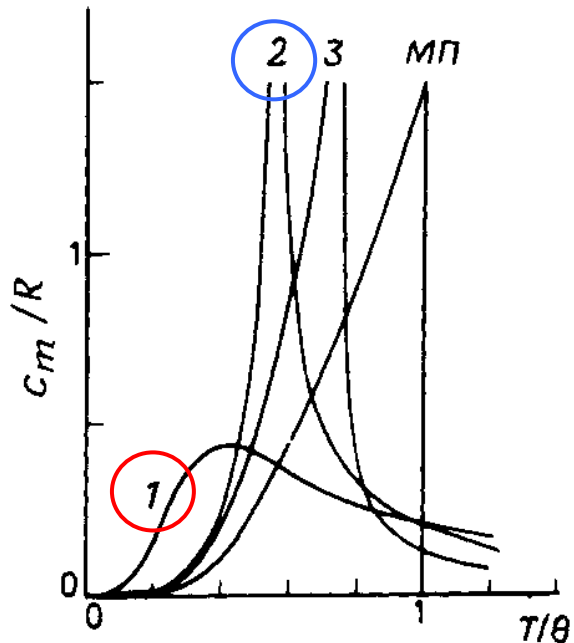
Свободная энергия является в этом случае непрерывной функцией температуры, но $C(T_C) \rightarrow \infty$, а по обе стороны от T_C спадает по логарифмическому закону.

Широкий максимум $C(T)$ наблюдается во многих системах с пониженной размерностью и может служить первым признаком того, что в структуре присутствуют изолированные цепочки магнитных атомов. При понижении температуры происходит 3D упорядочение, поскольку в реальном кристалле цепочки ионов взаимодействуют между собой. При этом на $C(T)$ обычно наблюдается особенность λ -типа. Особенность логарифмического характера, предсказанная Онзагером, до сих пор не наблюдалась ни в одном реальном веществе.

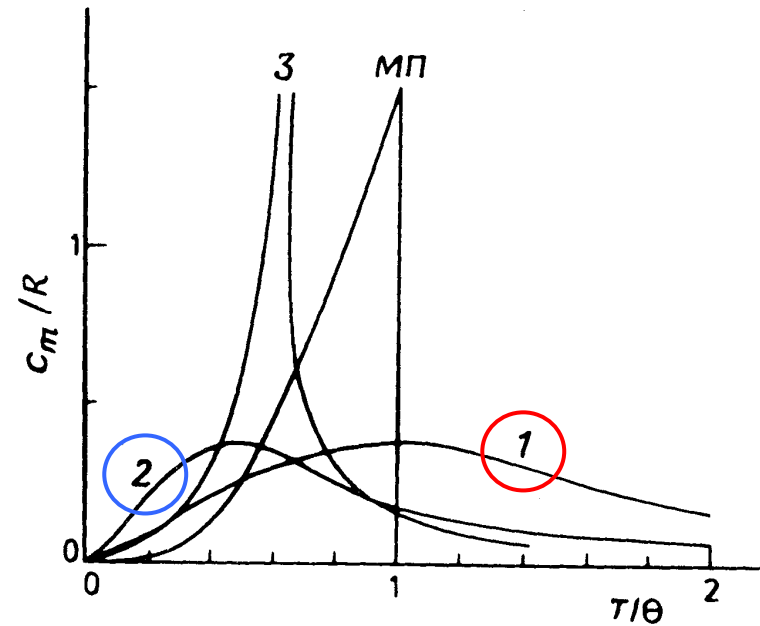
Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Характеристикой магнитной модели, выбранной для описания системы, может служить сравнение экспериментально полученной величины критической энтропии ΔS_C и теоретической оценки $R \ln(2S+1)$. При $T > T_C$ эффекты ближнего порядка обуславливают 3D упорядочение, при этом величина ближнего взаимодействия зависит как от природы решетки, так и от выбранной модели. Расчеты по моделям Изинга и Гейзенберга показывают, что в первом случае критическая энтропия составляет $\sim 80\%$ от теоретической оценки, а во втором случае отношение S_C / R меньше, то есть роль взаимодействий ближнего порядка в модели Гейзенберга заметно возрастает. "Хвост" магнитной теплоемкости при $T > T_C$ для модели Изинга примерно в три раза меньше, чем для модели Гейзенберга, то есть магнитные взаимодействия для второй модели начинают проявляться при более высоких температурах.

Теплоемкость в моделях Изинга и Гейзенберга для $S = 1/2$



Расчеты по модели Изинга.
Для 1 и 2 – точные решения.



Расчеты по модели Гейзенберга.
Эффекты ближнего порядка
проявляются при более высоких T .

Магнитные системы пониженной размерности

- **Размерность 0:** парамагнитный газ изолированных магнитных ионов, димеры, кластеры
- **Размерность 1:** магнитные цепочки и лестницы
- **Размерность 2:** плоские магнитные системы
- **Размерность 3:** «классические» магнетики

Формирование магнитной подсистемы пониженной размерности в твердом теле связано с особенностями строения кристаллической решетки данного вещества – магнитные ионы могут оказаться изолированными (то есть взаимодействие между соседними ионами имеет очень низкую энергию) по всем или по некоторым направлениям в кристалле.

Основное состояние магнитной системы размерности 0

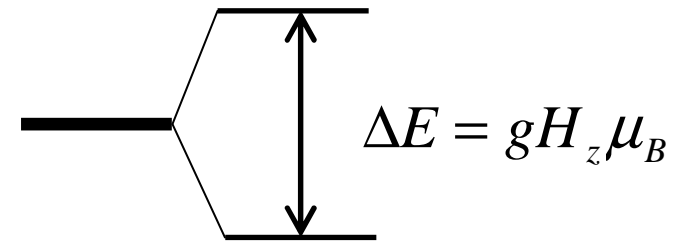
Существует ряд так называемых **магниторазбавленных** систем, например $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (хромокалиевые квасцы), в которых магнитные ионы практически не взаимодействуют друг с другом. Эти вещества относятся к магнетикам с размерностью 0, магнитная подсистема в них образована из изолированных парамагнитных ионов.

Такие системы являются магнитным аналогом идеального газа, их свойства при низких температурах независимы от решетки. Система из N ионов описывается параметрами H, M, T . Свойства такой системы получаются при температурном усреднении энергетических уровней отдельного иона.

Изолированный магнитный ион

При $H = 0$ уровни энергии отдельного иона $S = 1/2$ вырождены по $m_S = \pm 1/2$ и совпадают по энергии,

При $H \neq 0$ уровни расщепляются на ΔE :



Энергия каждого уровня $E = m_S g H_z \mu_B$

Магнитный момент на уровне E_n :

$$\mu_n = -\frac{dE_n}{dH} = -m_S g \mu_B$$

Макроскопический молярный момент для системы из N ионов получается суммированием всех магнитных моментов с весом, соответствующим множителю Больцмана, по двум состояниям по $m_S = \pm 1/2$

Изолированный магнитный ион

Магнитный момент для системы N невзаимодействующих ионов $S = 1/2$:

$$M = \frac{1}{2} Ng\mu_B \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B H_z}{kT} \right)$$

Безразмерный параметр η определяет отношение магнитной энергии к тепловой.

1) При $\eta \ll 1$ (средние значения полей и температур) статическая магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри:

$$M = -\frac{Ng^2\mu_B^2 H_z}{4kT}, \quad \chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT} = \frac{\text{const}}{T}$$

2) При $\eta \gg 1$ (сильные поля, низкие температуры) магнитный момент достигает насыщения, восприимчивость равна константе – все спины ориентированы по полю:

$$M = \frac{Ng\mu_B}{2} = M_{\text{sat}}, \quad \chi = \text{const}$$

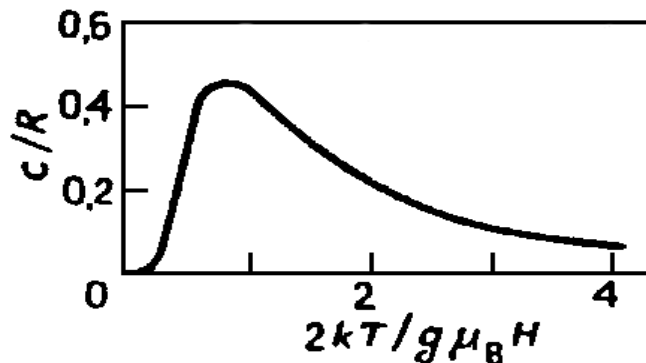
Изолированный магнитный ион

Теплоемкость для системы невзаимодействующих магнитных ионов во внешнем магнитном поле H определяется выражением:

$$C_H = \frac{\partial E}{\partial T} H, \quad \text{где } E = MH$$

В случае $S = 1/2$ получается следующее выражение для теплоемкости:

$$C_H = \frac{Ng^2\mu_B^2 H_z^2}{4kT^2} sch^2 \left(\frac{g\mu_B H_z}{2kT} \right)$$



Теплоемкость магнитной подсистемы описывается кривой с широким максимумом, положение которого зависит от величины магнитного поля

Анизотропия изолированного иона

В кристаллической решетке на магнитный ион действует эффективное поле со стороны лигандов (кристаллическое поле). Существование этого поля вызывает магнитную анизотропию иона. В результате вырождение по m_s снимается и уровни свободного иона могут быть расщеплены **при $H = 0$** . Величина расщепления D зависит от конкретной магнитной и кристаллической систем. Заселенность уровней зависит от $\delta = D/kT$.

Анизотропия изолированного иона, находящегося в решетке, отражается на поведении термодинамических характеристик. В результате получаются новые выражения для магнитной восприимчивости и теплоемкости изолированного магнитного иона в кристаллической решетке.

Анизотропия изолированного иона

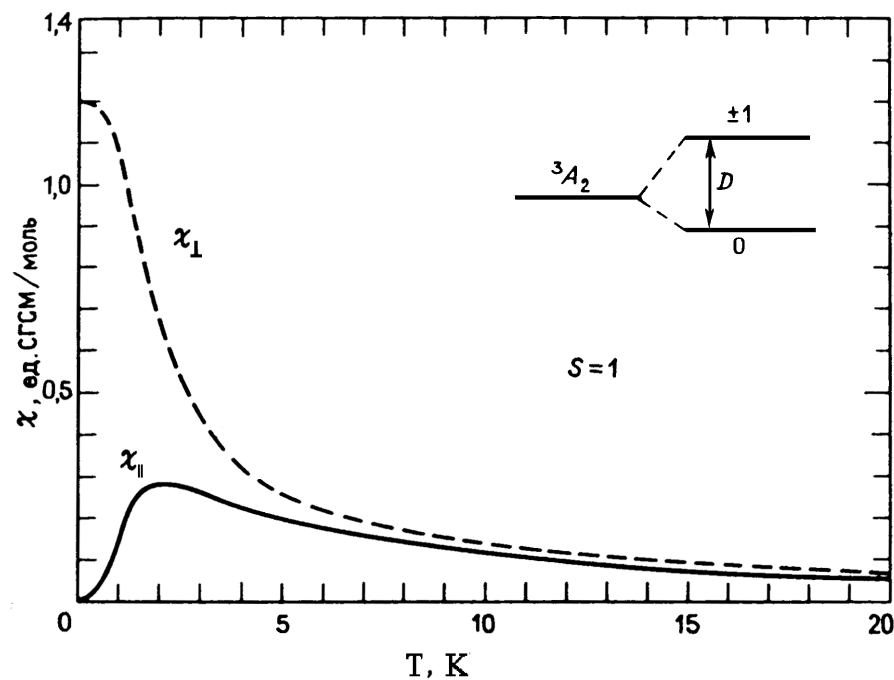
Магнитная восприимчивость зависит от ориентации внешнего поля относительно главных осей молекулы:

$$\langle \chi \rangle = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} = \frac{2}{3kT} Ng^2 \mu_B^2 \frac{2/\delta + e^{-\delta} / \delta + e^{-\delta}}{1 + 2e^{-\delta}}, \quad \text{где } \delta = D/kT$$

При $T > D/k$ выполняется закон Кюри, а при более низких температурах зависимости $\chi_{\perp}(T)$ и $\chi_{\parallel}(T)$ отклоняются от этого закона. В пределе низких температур при $T \rightarrow 0$:

$$\chi_{\perp}(T) \rightarrow \text{const},$$

$$\chi_{\parallel}(T) \rightarrow 0$$



Анизотропия изолированного иона

Схема расщепления уровней иона Ni^{2+}

В нулевом магнитном поле есть два уровня: невырожденный с $m_s = 0$, и вырожденный с $m_s = \pm 1$. Статистическая функция для такой системы:

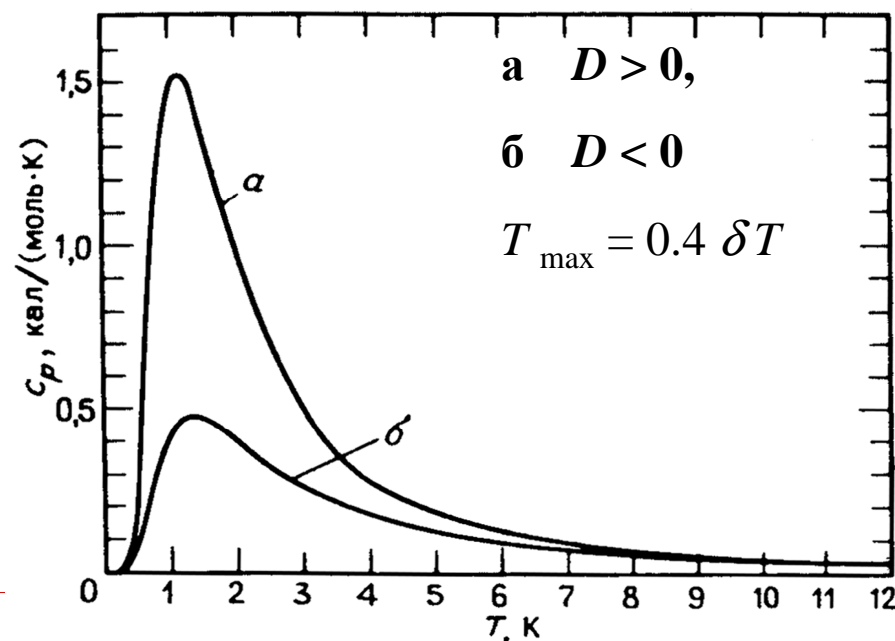
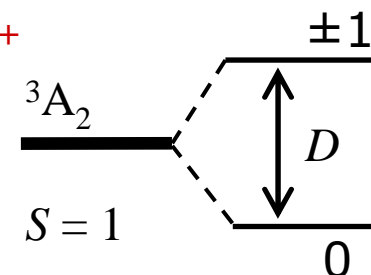
$$Z = 1 + 2 e^{-\delta}$$

Магнитный вклад в теплоемкость вычисляется по формуле:

$$C_M = \frac{\partial}{\partial T} \left(RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

В случае изолированного иона $C_M(T)$ описывается **формулой Шоттки**:

$$C_M = 2R\delta^2 \frac{e^{-\delta}}{(1 + 2e^{-\delta})^2}$$

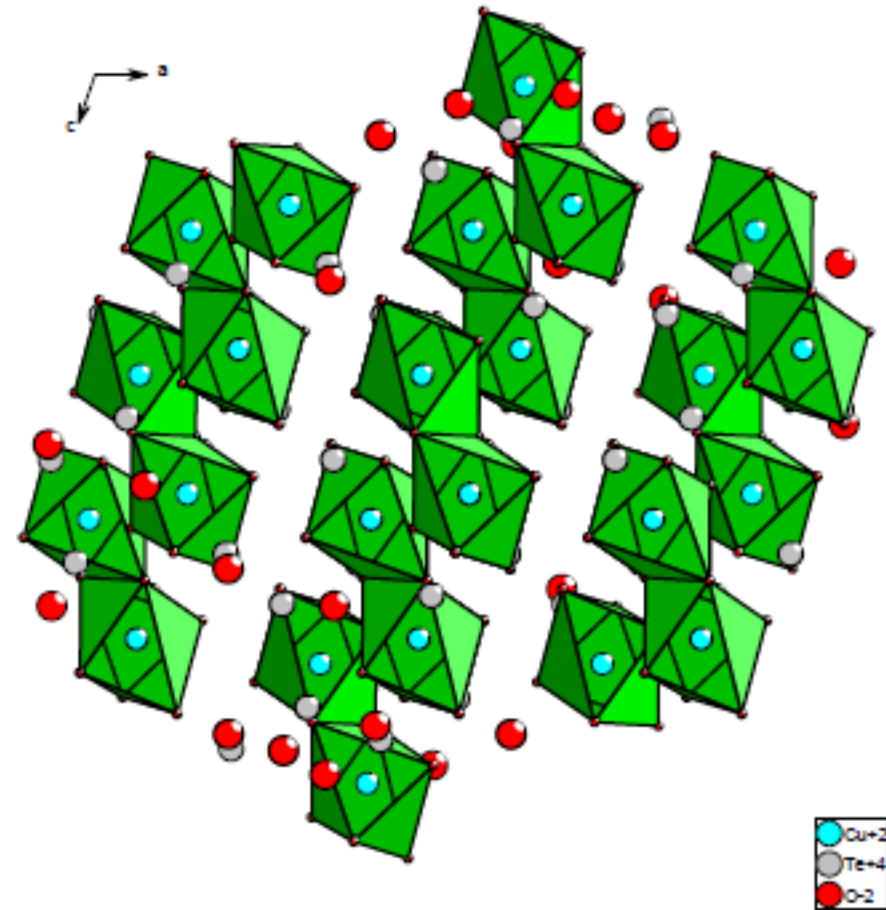
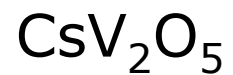


Магнитный димер

Димер – изолированная пара магнитных ионов, связанных между собой обменным взаимодействием J . Димеры часто встречаются в органических соединениях, содержащих магнитные ионы, например, в ацетате меди: $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ – пары магнитных ионов изначально разделены большими органическими молекулами, взаимодействие в паре гораздо больше взаимодействия между соседними димерами.

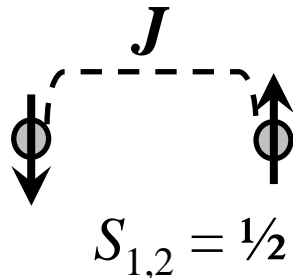
Магнитный димер

Также известны несколько неорганических систем, магнитная подсистема которых содержит димеры, например:



Основное состояние димера

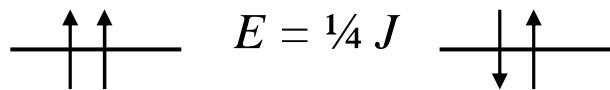
Модели Гейзенберга (изотропная) и Изинга (анизотропная) дадут различные результаты для поведения термодинамических свойств магнитной системы.



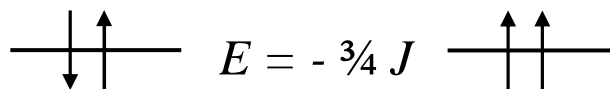
В изотропном случае (ион Cu) используем гамильтониан Гейзенберга и получаем уровни энергии:

$$\hat{H} = -J \left(\hat{S}_1 \hat{S}_2 \right), \quad E = \frac{J}{2} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$$

$J < 0$ – афм взаимодействие в димере



основное состояние – спиновый синглет $S = 0$,
возбужденное – триплет $S = 1$.



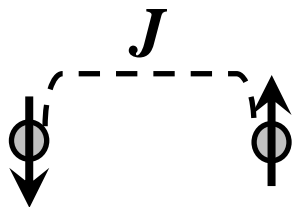
$J > 0$ – фм взаимодействие в димере

афм

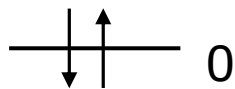
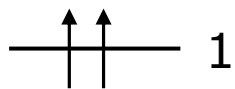
фм

основное состояние – спиновый триплет $S = 1$,
возбужденное – синглет $S = 0$.

Основное состояние димера



$$s_{1,2} = 1/2$$



Квантовомеханическая система:

два иона со спинами $s = 1/2$

основное состояние димера с АФМ взаимодействием - спиновый синглет

$S = 0$ ($m_S = 0$) - невырожденное

возбужденное состояние - спиновый триплет

$S = 1$ ($m_S = -1, 0, 1$) - трехкратно вырождено

Стат. функция Z :

вклад от основного состояния - 1,

вклад от триплетного - 3 * вероятность заселения уровня

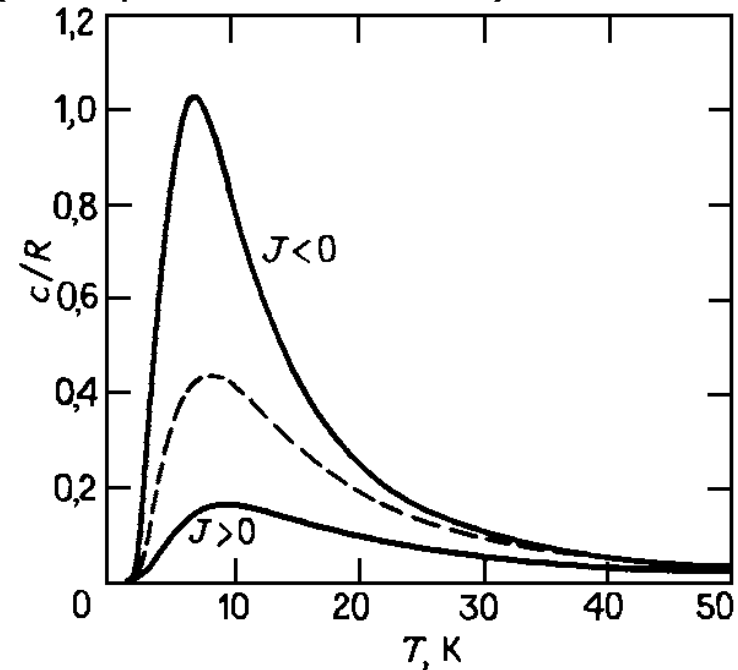
Термодинамические свойства магнитного димера

Статистическая функция для димера (изотропная модель):

$$Z = 1 + 3 e^{-J/kT}$$

Теплоемкость моля димеров:

$$C_M = 3R \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{J}{kT}}}{\left(1 + 3e^{-\frac{J}{kT}} \right)^2}$$

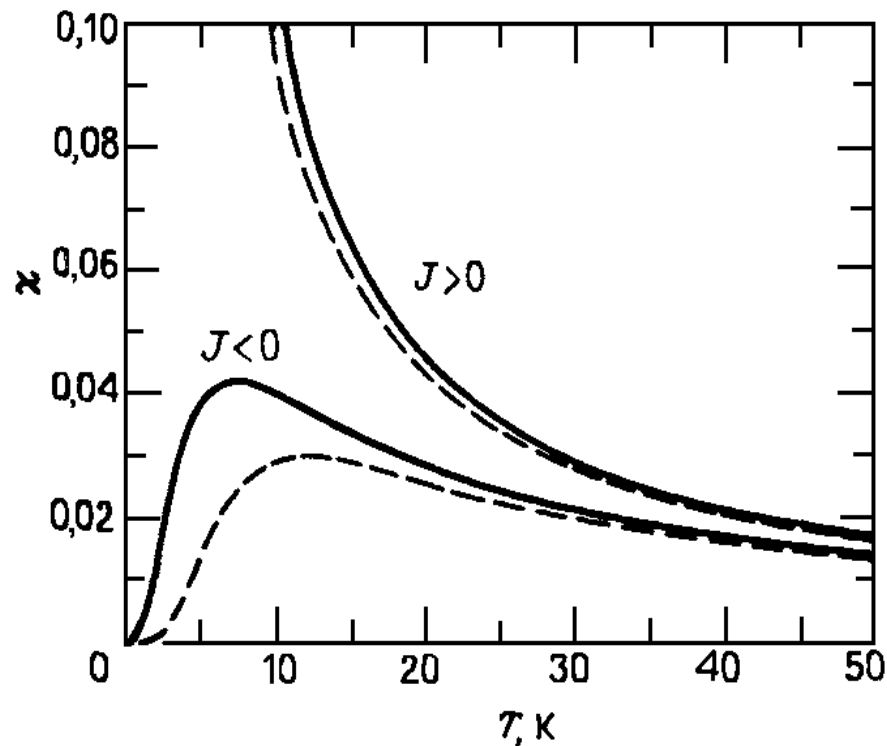


Выражение совпадает с формулой Шоттки, но есть два варианта: $J > 0$, $J < 0$. Также можно показать, что величина максимума в теплоемкости зависит от значения суммарного спина S .

Расчет по модели Изинга – пунктир, $J > 0$ и $J < 0$ одинаковы

Термодинамические свойства магнитного димера

Магнитная восприимчивость моля димеров в изотропной модели вычисляется по аналогии с парамагнитным ионом, обладающим анизотропией – расщеплением уровней в нулевом внешнем поле. Восприимчивость описывается уравнением Блани-Бауэrsa:



$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{2}{3 + e^{-\frac{J}{kT}}}$$

При $J < 0$ – кривая имеет максимум

$$T_{max} \approx -0.625 J/k.$$

При $T > T_{max}$ справедлив закон

Кюри-Вейсса $\theta = J/k$.

Понятие спиновой щели

В магнитном димере существует основное состояние, отделенное энергетической щелью от первого возбужденного. Эта разница в энергиях называется **спиновой щелью Δ** , поскольку она находится в спектре магнитных возбуждений.

Магнитные возбуждения (магноны) подчиняются статистике Бозе, то есть, все могут находиться в основном состоянии с одной и той же энергией. **Появление магнона в первом возбужденном состоянии требует энергии равной величине щели** – фактически, речь идет об активации носителей магнетизма через щель. То есть основное состояние устойчиво.

В случае антиферромагнитного взаимодействия в димере, основное состояние является немагнитным (синглетным). При достижении $T \sim \Delta$ в системе происходит вымерзание магнитной подсистемы: ее магнитная восприимчивость и теплоемкость экспоненциально по температуре стремятся к нулю.

Димеры в реальных веществах

Термодинамические свойства систем с димерами определяются существованием у димеров синглетного основного состояния, отделенного энергетической щелью от возбужденных состояний. В случае антиферромагнитного взаимодействия в димере, магнитная подсистема вещества при понижении температуры постепенно переходит в немагнитное основное состояние, в котором магнитная восприимчивость и магнитный вклад в теплоемкости экспоненциально стремятся к нулю.

Однако в реальных веществах с понижением температуры возрастает роль взаимодействий между димерами, и во всех известных веществах устанавливается дальний магнитный порядок при достаточно низких температурах.

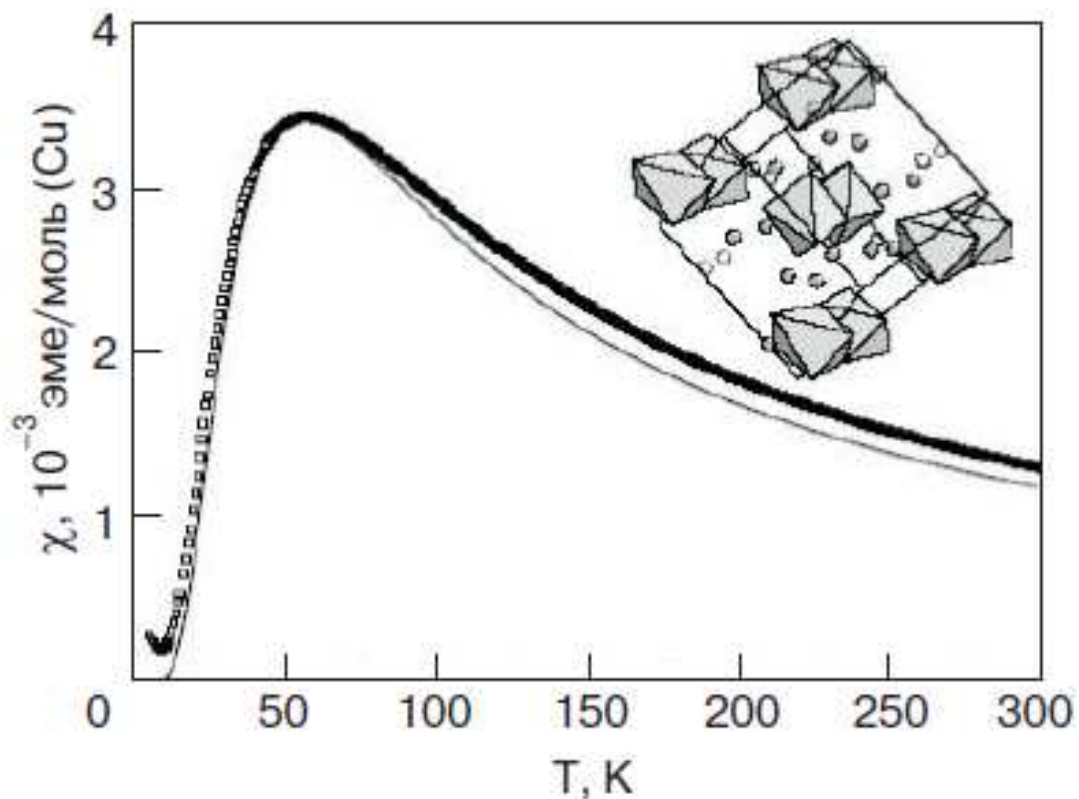
Димеры в реальных веществах

Поведение магнитной восприимчивости в CuTe_2O_5

Афм взаимодействие доминирует в области высоких температур:
 $\theta \sim -40 \text{ К}$

$T_{\text{max}} \sim 56 \text{ К}$

$J \sim 90 \text{ К}$



Сплошная линия – результат модельного расчета