

Неделя 13. Магнитный порядок в кристаллах. Модель молекулярного поля.

## Оглавление

Задача Т.13.1.....	2
Задача Т.13.2.....	3
Задача Т.13.3.....	4
Задача Т.13.4.....	6

## Задача Т.13.1

Известно из опыта, что жидкий кислород втягивается в неоднородное магнитное поле. Определить магнитную восприимчивость молекулы кислорода при температуре кипения (90K). Оценить в каком магнитном поле при этой температуре намагниченность сферической капли жидкого кислорода достигнет 90% от насыщения. Плотность жидкого кислорода 1.14 г/см<sup>3</sup>.

Указание: магнетизм молекулы кислорода спиновый.

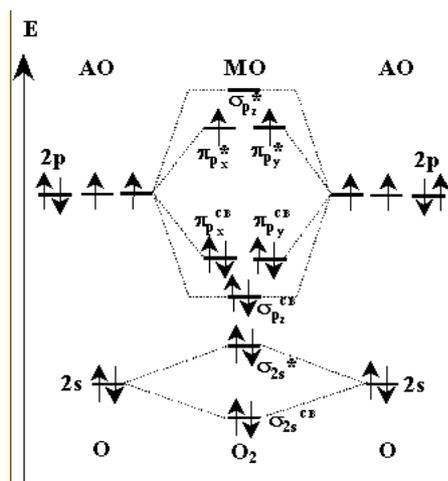


Рисунок 1 Формирование и заполнение молекулярных орбиталей молекулы кислорода в основном состоянии. С сайта <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/spiridonov/2.html>

Так как вещество втягивается в сильное поле, то его восприимчивость положительна, т.е. молекула кислорода является парамагнетиком. Вопрос о полном спине молекулы кислорода требует решения.

Электронная конфигурация кислорода 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. При решении приходится пользоваться справочными данными из химии — sp-гибридизации в молекуле кислорода не возникает, поэтому на молекулярных уровнях перераспределяются только 8 p-электронов. Не решая задачи квантовой химии, можно сразу сказать, что будет всего 6 молекулярных орбиталей, на которых надо разместить 8 электронов. Можно было бы заполнить полностью 4 нижних орбитали и получить состояние с нулевым полным спином. С частично заполненными орбиталями возможен вариант трёх полностью заполненных и двух «полузаполненных» орбиталей, соответствующий полному спину S=1, и вариант двух полностью заполненных и четырёх «полузаполненных» орбиталей, соответствующий полному спину S=2. При отсутствии сильного вырождения состояние с S=1 будет иметь меньшую энергию. Поэтому полный спин молекулы кислорода равен 1. В рамках этой задачи мы относимся к этому, как к эмпирическому факту.

В принципе, это может быть рассчитано методом молекулярных орбиталей в квантовой химии, иллюстрация результата показана на рисунке 1. Видно, что в принципе можно создать и конфигурацию с полным спином 2, но её энергия выше.

Магнитная восприимчивость спинового парамагнетика ( $g=2.0$ ) со спином  $S=1$  может быть вычислена по закону Кюри или непосредственно. Возможны три состояния с проекцией спина на направление поля  $S_z=1,0,-1$ , проекция магнитного момента

$$m_z = g \mu_B S_z = 2 \mu_B S_z. \text{ Намагниченность на молекулу равна (температура в энергетических единицах): } \langle m \rangle = 2 \mu_B \frac{e^{2\mu_B H/T} - e^{-2\mu_B H/T}}{1 + e^{2\mu_B H/T} + e^{-2\mu_B H/T}}.$$

Для восприимчивости в малых полях разложением экспонент получаем  $\chi = \frac{\langle m \rangle}{H} = \frac{8 \mu_B^2}{3 T}$ ,

что естественно совпадает с законом Кюри  $\chi = \frac{S(S+1)g^2 \mu_B^2}{3 k_B T}$ . При температуре задачи

$\chi(90\text{K})=1.85 \times 10^{-26} \text{ см}^3$ . Напомним, что в СГС восприимчивость единицы объёма вещества безразмерна (поле и магнитный момент единицы объёма измеряются по сути в одних единицах).

Грубая оценка поля насыщения (поля в котором достигается намагниченность, близкая к максимальной) может быть получена экстраполяцией низкополевого линейного закона намагничивания  $M=\chi H$  до намагниченности насыщения, т.е. из условия  $\chi H_{sat}=2\mu_B$ , откуда  $H_{sat}\approx 10^6 \text{ Э}=100 \text{ Тл}$ .

Для точного ответа на вопрос задачи о поле достижения 90% от максимальной намагниченности используем полученное выше точное выражение, в котором разложимся в области больших полей (когда одна из экспонент доминирует). Это разложение даёт

$$\frac{\langle m \rangle}{2\mu_B} = \frac{e^{2\mu_B H/T} - e^{-2\mu_B H/T}}{1 + e^{2\mu_B H/T} + e^{-2\mu_B H/T}} = \frac{1 - e^{-4\mu_B H/T}}{1 + e^{-2\mu_B H/T} + e^{-4\mu_B H/T}} \approx 1 - e^{-2\mu_B H/T}, \text{ т.е. в условиях задачи}$$

$$e^{-2\mu_B H/T} = 0.1 \text{ и для поля внутри капли } H = \frac{\ln 10 k_B T}{2\mu_B} = 1.54 \times 10^6 \text{ Э} = 154 \text{ Тл}.$$

Нужно ли учитывать размагничивающий фактор? Для шара размагничивающий фактор

$$N = \frac{4\pi}{3} \text{ и внутри шара магнитное поле } H = H_0 - \frac{M}{3}, \text{ где } H_0 \text{ — внешнее поле.}$$

Намагниченность  $M = \frac{\langle m \rangle}{V} = \frac{\rho \langle m \rangle}{\mu}$ , здесь  $\mu = 5.31 \times 10^{-23} \text{ г}$  — масса молекулы кислорода.

Даже при полном насыщении размагничивающее поле  $H_{разм} = \frac{M}{3} = \frac{2}{3} \frac{\rho \mu_B}{\mu} = 130 \text{ Э}$ , что в условиях задачи несущественно.

Получающийся ответ для поля — около 100 Тл — близок к рекордным импульсным магнитным полям, получаемым неразрушающими методами в специализированных лабораториях высоких магнитных полей.

## Задача Т.13.2

*Между магнитными ионами, расположенными в кристаллической решётке, всегда есть диполь-дипольное взаимодействие. Это взаимодействие могло бы быть причиной установления магнитного порядка. Оценить ожидаемую температуру этого упорядочения для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , характерное расстояние между которыми равно  $3\text{ \AA}$ .*

Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  встречались уже в задаче Т.4 осеннего семестра. По правилу Хунда для свободного иона основным будет терм  $^2D_{5/2}$ . Это дало бы согласно правилу Ланде  $g=1.2$ . Из-за замораживания орбитального момента в кристалле (обсуждается в лекционных материалах) реально магнетизм будет практически чисто спиновый и с точностью задачи можно считать  $g=2$ . По порядку величины дипольная энергия взаимодействия двух спинов  $S=1/2$  на расстоянии  $d=3\text{ \AA}$  равна  $E \sim \frac{\mu_B^2}{d^3} = 3 \times 10^{-18} \text{ эрг} = k_B \times 0.02 \text{ К}$ .

Соответственно, это задаёт масштаб температур возможного упорядочения из-за дипольных сил  $\sim 0.02 \dots 0.1 \text{ К}$ .

То, что во многих системах энергия взаимодействия соседних спинов имеет масштаб много больший, измеряемый сотнями и даже тысячами градусов Кельвина, говорит о том, что за магнитное упорядочение отвечает другое взаимодействие: обменное.

*Комментарий:* Дополнительно можно отметить, что задача оказывается, вообще говоря, более сложной. Необходимо учесть взаимодействие со всеми соседями, а ближайших соседей может быть порядка 10. Кроме того, медленное (степенное) затухание дипольного взаимодействия с расстоянием делает корректное вычисление дипольных сумм (сумм вкладов в энергию взаимодействия от всех соседей) достаточно сложной задачей — сходимость их обеспечивается только угловой зависимостью дипольного взаимодействия, не учитываемой нами в простой оценке. Действительно, в нашем «наивном» подходе при суммировании по всем соседям получим в трёхмерном случае  $E \simeq \int \frac{\mu_B^2}{r^3} \frac{d^3 r}{r^3} \propto \int_{r_0}^R \frac{d r}{r}$ , где

$r_0$  — межатомный масштаб, а  $R$  — размер образца. Этот интеграл расходится на больших расстояниях

Зависимость энергии дипольного взаимодействия от ориентации магнитных моментов, точнее, то что эта энергия изменяется при одновременном повороте всех спинов на один угол, делает дипольное взаимодействие одним из вкладов в анизотропные свойства магнетиков. При учёте только обменного взаимодействия (для определённости говорим о ферромагнетике) ориентация полного магнитного момента может быть произвольна. Диполь-дипольное и другие анизотропные взаимодействия фиксируют предпочтительную ориентацию полного магнитного момента относительно кристалла.

### Задача Т.13.3

*В металлических ферромагнетиках магнитный момент связан с электронами проводимости. Эффект обменного взаимодействия электронов проводимости можно приближённо описать, считая, что электроны с параллельными спинами, находящиеся на расстояниях меньших некоторого  $r_0$  друг от друга, взаимодействуют с энергией  $-U$ , где  $U$  - положительная величина, в то время как электроны с противоположно направленными спинами не взаимодействуют между собой. Показать, что для возникновения спонтанной намагниченности энергия взаимодействия должна превысить некоторую критическую величину (т.н. критерий Стонера). Считать заданной концентрацию электронов.*

Решение задачи похоже на вычисление паулиевской восприимчивости Ферми-газа. Необходимо рассмотреть отдельно подсистемы электронов со спинами, направленными «вверх» и «вниз». В отсутствие спонтанной намагниченности количество электронов в этих подсистемах одинаково, возникновение спонтанной намагниченности соответствует тому, что становится выгоден избыток электронов одной из поляризаций — причём не важно какой. Концентрация электронов каждого типа  $n_{\pm} = \frac{n}{2} \pm \delta n$ , где  $n$  — полная концентрация электронов, а  $\delta n$  - избыток или недостаток электронов в соответствующей подсистеме по сравнению с ненамагниченной системой. Полная энергия складывается из кинетической энергии и энергии взаимодействия.

Для кинетической энергии (как уже вычислялось для ферми-газа, но без учёта спинового вырождения так как подсистемы с разными проекциями спина считаются порознь):

$$K_{\pm} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{10\pi^2 \hbar^3 m} p_F^5 = \frac{3(6\pi^2)^{2/3} V \hbar^2}{5m} \left(\frac{n}{2} \pm \delta n\right)^{5/3}.$$

При вычислении энергии взаимодействия обращаем внимание на однократность учёта энергии взаимодействия каждой пары электронов (множитель 1/2):

$$U_{\pm} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = -\frac{U}{2} n_{\pm} \frac{4}{3} \pi r_0^3 n_{\pm} V = -\frac{U}{2} V V_0 \left( \frac{n}{2} \pm \delta n \right)^2, \quad \text{где} \quad V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 - \text{объём,}$$

внутри которого выбранный электрон взаимодействует с соседями.

Дальше нужно вычислить полную энергию  $E = K_+ + U_+ + K_- + U_-$  и разложить её по  $\delta n$ . Очевидно, что линейные слагаемые уничтожаются (это видно и по записи для  $K_{\pm}$  и  $U_{\pm}$ , и из того что линейная зависимость фиксировала бы определённый знак «выгодного» перераспределения электронов), нас интересует знак квадратичного члена в разложении:

$$E = E_0 + 2 \frac{3(6\pi^2)^{2/3} V \hbar^2}{5m} \left( \frac{n}{2} \right)^{5/3} \frac{5}{9} \left( \frac{2\delta n}{n} \right)^2 - 2 \frac{U}{2} V V_0 (\delta n)^2 = E_0 + 2 V (\delta n)^2 \left( \frac{2\pi^{4/3} \hbar^2}{(3n)^{1/3} m} - \frac{U V_0}{2} \right).$$

Окуда  $U_{кр} = \frac{4\pi^{4/3} \hbar^2}{(3n)^{1/3} m V_0} = \frac{8\varepsilon_F}{3nV_0}$ , где  $\varepsilon_F$  - уровень Ферми в немагнитиченной системе.

При  $U > U_{кр}$  меняется знак при квадратичном члене, то есть произойдёт спонтанное перераспределение электронов между состояниями с разной поляризацией, приводящее к возникновению намагнитиченности.

Для большей наглядности полученного результата рассмотрим «обезразмеренную» функцию  $f(x) = (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} - 2\alpha(1+x^2) - (2-2\alpha) = (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} - 2\alpha x^2 - 2$ , которая похожа на нашу функцию энергии (последнее слагаемое обеспечивает условие  $f(0)=0$ ). Критическое значение параметра, при котором меняется знак второй производной в нуле ( $f''(0)=0$ )  $\alpha_c = 20/36 \approx 0.555$ . Несколько кривых для разных значений параметра показаны на рисунке 2 ниже (нас интересует интервал  $-1 \leq x \leq 1$ ). Видно, что минимум функции (т.е. минимум энергии) наблюдается при  $x=0$  для  $\alpha < \alpha_c$ , а при  $\alpha > \alpha_c$  возникает два нетривиальных симметричных минимума. Выбор конкретного минимума (выбор направления намагнитиченности в нашей задаче) происходит под действием случайных факторов и является примером *спонтанного нарушения симметрии*. При этом координата минимума плавно растёт от нуля до 1, что соответствует фазовому переходу второго рода.

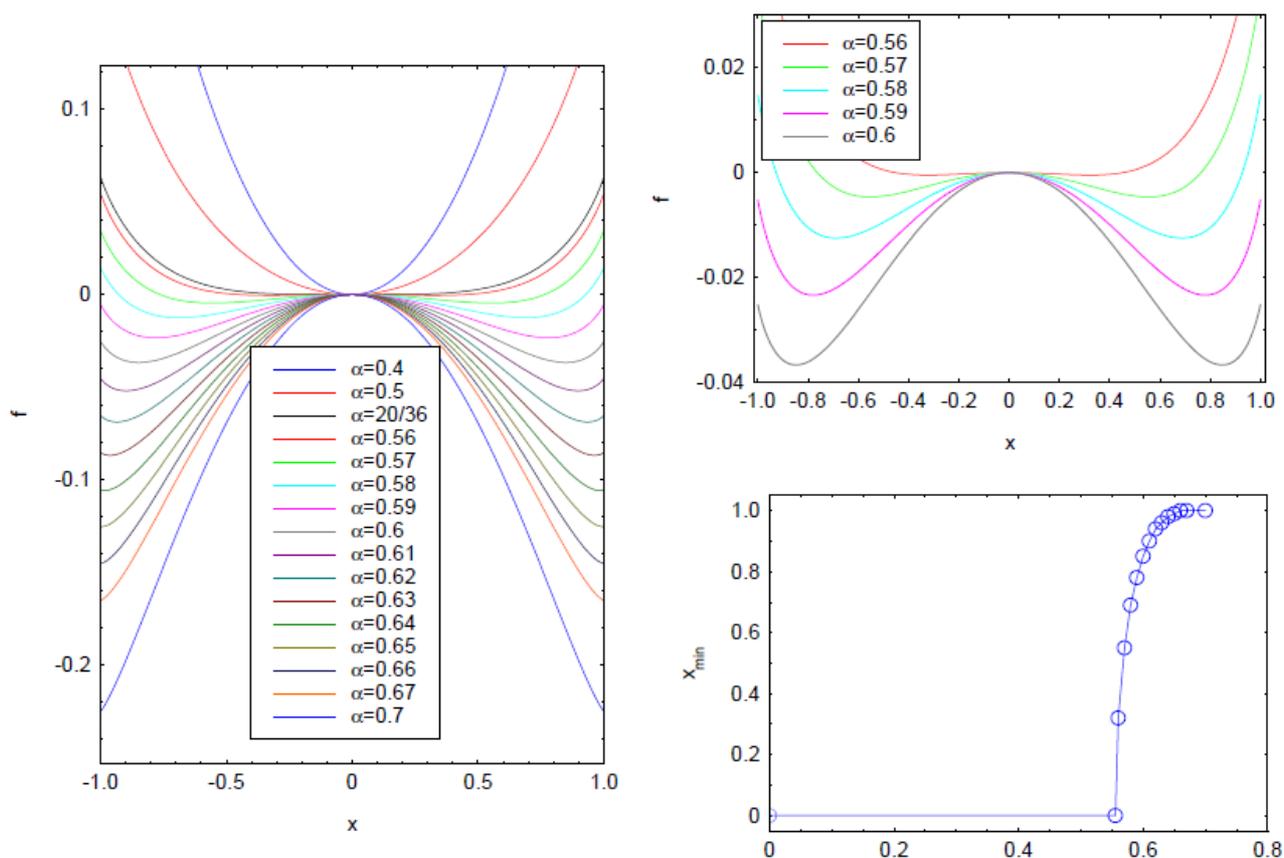


Рисунок 2 К задаче Т.13.3. Слева: Графики функции  $f(x) = (1+x)^{5/3} + (1-x)^{5/3} - 2\alpha x^2 - 2$  для указанных значений параметра  $\alpha$ . Справа сверху: Графики функции  $f(x)$  для значений параметра  $\alpha$  вблизи критического. Справа внизу: Зависимость значения координаты минимума от параметра  $\alpha$ .

## Задача Т.13.4

В редкоземельном гранате  $Gd_3Fe_5O_{12}$  имеется три подрешётки магнитных ионов: ионы железа  $Fe^{3+}$  ( $L=0$ ,  $S=5/2$ ) занимают две коллинеарных подрешётки по схеме «три вверх-два вниз», а редкоземельные ионы гадолиния  $Gd^{3+}$  ( $L=0$ ,  $S=7/2$ ) формируют свою подрешётку. Из-за большого расстояния между редкоземельными ионами, их взаимодействием между собой можно пренебречь, а вот ионы железа в обеих подрешётках взаимодействуют сильно и друг с другом, и с ионами гадолиния. Ферромагнитное упорядочение подрешёток железа наступает при температуре 560К, а при температуре 280К полная намагниченность кристалла обращается в ноль. Объяснить эффект и оценить эффективное поле, создаваемое ионами железа на ионе гадолиния при низкой температуре.

Обсуждение этой системы имеется в книге Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» стр.568

Качественно, зануление полного магнитного момента кристалла связано с тем, что

подрешётки железа создают на ионах гадолиния эффективное поле, направленное против полной намагниченности железной подсистемы. Ионы гадолиния можно рассматривать как парамагнетик в этом поле, восприимчивость парамагнетика растёт с понижением температуры и в точке компенсации (280К) намагниченности железной и гадолиниевой подсистем оказываются равны по величине, но противоположны по направлению.

Температура точки компенсации практически вдвое ниже температуры установления ферромагнитного порядка в железной подсистеме. Поэтому для целей дальнейшей оценки будем считать, что при этой температуре намагниченности ионов железа уже близки к своему насыщению. В одной формульной единице присутствуют 5 ионов железа, входящие в две ферромагнитные подрешётки. В результате упорядочения по схеме «три вверх — два вниз» остаётся нескомпенсированный момент одного из ионов. Так как для обоих ионов  $L=0$ , то магнетизм железа и гадолиния в этом соединении практически чисто спиновый и с точностью нашей задачи можно считать  $g=2$ . Тогда полная намагниченность железной подсистемы ( $S=5/2$ ) равна  $\mu_{max} = g\mu_B J = 2 \cdot \frac{5}{2} \mu_B = 5\mu_B$  на формульную единицу.

Максимальная намагниченность трёх ионов гадолиния ( $S=7/2$ ,  $L=0$ ) равна  $21\mu_B$ . Таким образом, в точке компенсации намагниченность гадолиниевой подсистемы далека от насыщения и можно пользоваться законом Кюри для восприимчивости, которая в расчёте на атом равна  $\chi = \frac{S(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T}$ .

Отсюда для искомого эффективного поля:  $B_{eff} = \frac{\langle \mu \rangle}{\chi}$ , где  $\langle \mu \rangle = \frac{5}{3}\mu_B$  намагниченность иона гадолиния в точке компенсации, и  $B_{eff} = \frac{5k_B T}{S(S+1)g^2\mu_B} = 33 \text{ Тл}$ .

Это поле сопоставимо с рекордными постоянными магнитными полями в специализированных лабораториях.

*Для сведения:* в 2016 достигнуто поле более 30 Тл в сверхпроводящем соленоиде в лаборатории высоких магнитных полей в Талахаси (США). Использовался комбинированный соленоид с внутренними катушками из ВТСП <https://nationalmaglab.org/magnet-development/magnet-science-technology/magnet-projects/32-tesla-scm>