

21. Magnetizmus: nezávislé magnetky

Magnetizácia

Podobne ako v prípade dielektrických médií, kde rozlišujeme medzi nábojmi ρ na vodičoch a indukovanými nábojmi ρ_{ind} , pri štúdiu magnetizmu je obvyklé rozlišovať medzi prúdmi $\mathbf{j}$ tečúcimi v cievkach generujúcich magnetické polia a viazanými prúdmi $\mathbf{j}_{\text{ind}}$ v materiáloch. Viazané prúdy možno vo všeobecnosti reprezentovať ako súčet polarizačných a magnetizačných prúdov:

$$\mathbf{j}_{\text{ind}} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M}$$

kde $\mathbf{P}$ je polarizácia a $\mathbf{M}$ je vektor tzv. magnetizácie. Mikroskopické Maxwellove rovnice

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_{\text{tot}} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}; \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho_{\text{tot}}$$

(kde $\rho_{\text{tot}} = \rho + \rho_{\text{ind}}$ je celková nábojová hustota a $\mathbf{j}_{\text{tot}} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_{\text{ind}}$ je celkový mikroskopický prúd) môžeme po zavedení magnetickej intenzity $\mu_0 \mathbf{H} = \mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M}$ písať v tvare

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}; \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$$

Z Maxwellových rovníc možno odvodiť zákon zachovania energie v tvare

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u_{\text{pole}}}{\partial t} + \frac{\partial u_{\text{mech}}}{\partial t}; \quad \frac{\partial u_{\text{pole}}}{\partial t} = \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad \frac{\partial u_{\text{mech}}}{\partial t} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$$

kde $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ je tzv. Poyntingov vektor s významom hustoty toku energie. Hustota energie u pozostáva z príspevku od elektromagnetického poľa a z mechanickej energie nábojov.

Odtiaľ sa pre jednoduchosť obmedzíme na analýzu magnetických členov. Z výrazu pre prírastok energie poľa $\delta u_{\text{pole}} = \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B}$ dostávame $\mathbf{H} = \partial u_{\text{pole}} / \partial \mathbf{B}$. Hustota energie poľa pozostáva z dvoch príspevkov: z energie samotného poľa a z interakčnej energie medzi poľom a hmotou, $u_{\text{pole}} = \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2 + u_{\text{int}}$, preto $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} + \partial u_{\text{int}} / \partial \mathbf{B}$. Keď tento výraz porovnáme s definičným vzťahom $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}$, dostaneme napokon

$$\mathbf{M} = -\frac{\partial u_{\text{int}}}{\partial \mathbf{B}}; \quad \mathbf{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \mathbf{B}}$$

Druhý výraz platí pre homogénny systém s celkovou energiou U_{int} a objemom V . Skúmame teraz magnetizáciu pri konečných teplotách. Nech energia vlastného stavu n vzorky v magnetickom poli $\mathbf{B}$ je $E_n(\mathbf{B})$. Potom magnetizáciu vzorky v tomto stave môžeme počítať zo vzťahu $\mathbf{M}_n(\mathbf{B}) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}}$ a magnetizácia pri teplote T je daná strednou hodnotou

$$\mathbf{M}(\mathbf{B}, T) = \frac{\sum_n \mathbf{M}_n(\mathbf{B}) e^{-E_n(\mathbf{B})/T}}{\sum_n e^{-E_n(\mathbf{B})/T}}$$

Definujeme štatistickú sumu $Z = \sum_n e^{-E_n(\mathbf{B})/T}$ a voľnú energiu $F = -T \ln Z$. Potom vzťah pre magnetizáciu možno písať v tvare

$$\mathbf{M}(\mathbf{B}, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F(\mathbf{B}, T)}{\partial \mathbf{B}}$$

V nemagnetických materiáloch je v nulovom magnetickom poli magnetizácia nulová. Pre malé aplikované polia preto očakávame lineárnu závislosť $\mu_0 \mathbf{M} = \chi \mathbf{B}$, kde χ je tzv. magnetická susceptibilita. Vo všeobecnom prípade je χ tenzorová veličina. My sa obmedzíme na skúmanie magneticky izotropných materiálov, v ktorých χ je skalár. Susceptibilitu teda môžeme počítať zo vzťahu

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{\mu_0}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (1)$$

Veta Bohra a van Leeuwenovej

Pre klasické nerelativistické elektróny platí nasledovný výsledok: *Rovnovážna magnetizácia v konečnom magnetickom poli je pri konečnej teplote je nulová.* To znamená, že nemôže existovať klasická teória magnetizmu.

Dôkaz. Uvažujme systém elektrónov s nábojmi $q = -e$ vo vonkajšom magnetickom poli s hamiltoniánom

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 + U(\{\mathbf{r}_i\})$$

kde $U(\{\mathbf{r}_i\})$ je potenciálna energia závislá len od polôh elektrónov. $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ je vektorový potenciál v mieste i -teho elektrónu, ktorý môže obsahovať príspevky od vonkajšieho poľa, ako aj od magnetických polí generovaných ostatnými elektrónmi. V klasickej fyzike je štatistická suma daná vzťahom

$$Z \propto \int d^3\mathbf{p}_1 \dots \int d^3\mathbf{p}_N \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \exp \left[-\frac{H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{T} \right]$$

v ktorom pre jednoduchosť nepíšeme nepodstatné multiplikatívne faktory. Podstatným bodom je, že od magnetického poľa sú závislé len integrály cez hybnosti častíc $\int d^3\mathbf{p}_i e^{-\frac{1}{2mT}[\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}$. Ľahko však nahliadneme, že tieto integrály nezávisia od $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ a teda ani od aplikovaného magnetického poľa. Preto voľná energia nezávisí od magnetického poľa a $\mathbf{M} = 0$. Veta je dokázaná.

Magnetický hamiltonián atómov

Z relativistickej kvantovomechanickej teórie vyplýva, že Schrödingerova rovnica pre elektrón i v magnetickom poli s uvažovaním vlastného momentu hybnosti (spinu) elektrónu $\hbar\mathbf{S}_i$ sa v nerelativistickej limite redukuje na tvar

$$H_i = \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 - e\phi(\mathbf{r}_i) + 2\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i$$

kde sme zaviedli tzv. Bohrov magnetón $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 9.3 \times 10^{-24}$ J/T.

Skúmame teraz atóm v homogénnom vonkajšom magnetickom poli $\mathbf{B}$, ktoré popíšeme vektorovým potenciálom $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Potom H_i možno písať v tvare

$$H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L}_i + 2\mathbf{S}_i)$$

kde $\hbar\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ je moment hybnosti elektrónu. Za povšimnutie stojí, že posledný člen možno interpretovať ako energiu magnetiek v magnetickom poli $-(\vec{\mu}_i^L + \vec{\mu}_i^S) \cdot \mathbf{B}$. Pritom musíme elektrónu s orbitálnym momentom hybnosti $\hbar\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ priradiť magnetku $\vec{\mu}_i^L = -\mu_B \mathbf{L}_i$, kým vzťah medzi vlastným momentom hybnosti $\hbar\mathbf{S}_i$ a vlastným magnetickým momentom je $\vec{\mu}_i^S = -2\mu_B \mathbf{S}_i$.

Hamiltonián H atómu so Z elektrónmi možno písať ako súčet hamiltoniánov H_i jednotlivých elektrónov plus coulombovské interakcie medzi elektrónmi. Píšme H ako súčet člena popisujúceho atóm v nulovom magnetickom poli a člena H' popisujúceho interakciu atómu s poľom. Potom interakčný člen H' nadobudne tvar

$$H' = \frac{e^2}{8m} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (2)$$

kde $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ a $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ sú operátory celkového momentu hybnosti a celkového spinu elektrónov v atóme.

Diamagnetizmus

Skúmame najprv magnetické vlastnosti súboru atómov s plne obsadenými orbitálmi. V základnom stave $|0\rangle$ takýchto atómov $\mathbf{L}|0\rangle = \mathbf{S}|0\rangle = 0$. Keďže obvykle je rozdiel medzi energiami (nede degenerovaného) základného a prvého excitovaného stavu atómu omnoho väčší než teplota T , pri aplikácii rovnice (1) možno voľnú energiu nahradiť energiou základného stavu. V aplikovanom poli $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ tak dostaneme

$$\langle 0|H'|0\rangle = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) = \frac{2Z}{3} \frac{e^2 B^2}{8m} \langle r^2 \rangle; \quad \chi = -\frac{Zne^2 \langle r^2 \rangle}{6m\epsilon_0 c^2}; \quad \text{Langevin}$$

kde sme predpokladali koncentráciu atómov n . Všimnime si najprv, že $\chi < 0$, čo znamená, že magnetizácia má opačný smer ako aplikované pole, v súlade s Le Chatelierovým pravidlom. Takúto odozvu nazývame diamagnetickou. Ak hustotu atómov odhadneme ako $n \sim a^{-3}$ a uvažíme, že $\langle r^2 \rangle \sim a^2$, dostaneme odhad susceptibility $|\chi| \sim \frac{Ze^2/(\epsilon_0 a)}{mc^2} \sim \frac{10 \text{ eV}}{10^6 \text{ eV}} \sim 10^{-5} \ll 1$, teda diamagnetická odozva je obvykle slabá. Stojí tiež za zmienku, že diamagnetická susceptibilita nezávisí od teploty.

Výsledok pre nezávislé atómy s plne obsadenými orbitálmi možno zovšeobecniť na prípad izolantov s plne obsadeným valenčným pásom. Preto napr. Si, ktorý má nezaplненú atomárnu vrstvu $3s^2 3p^2$, je v kryštalickej fáze diamagnetický.

Hundove pravidlá

Teraz skúmame magnetizmus atómov s čiastočne zaplnenými orbitálmi.¹ Najprv sa zaoberajme atómom v nulovom aplikovanom poli. Ak je orbitál s kvantovým číslom l obsadený n elektrónmi, potom jednotlivé mikrostavy možno obsadiť $\binom{2(2l+1)}{n}$ rôznymi spôsobmi. Coulombovské odpudzovanie elektrónov vedie k rozštiepeniu týchto hladín. Hund sformuloval nasledovné pravidlá:

1. základný stav má maximálny možný celkový spin S
2. pri danom S sa energia minimalizuje pre maximálny celkový orbitálny moment hybnosti L
3. celkový moment hybnosti $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ je fixovaný spinovo-orbitálnou väzbou takto:

$$\begin{aligned} J &= |L - S| & \text{pre } n \leq 2l + 1 \\ J &= L + S & \text{pre } n \geq 2l + 1 \end{aligned}$$

Prvé Hundovo pravidlo možno jednoducho zdôvodniť nasledovným spôsobom. Energia coulombovského odpudzovania je minimálna, ak sa elektróny navzájom vyhýbajú. To je ale automaticky zaručené, ak majú rovnaký spin. Teda

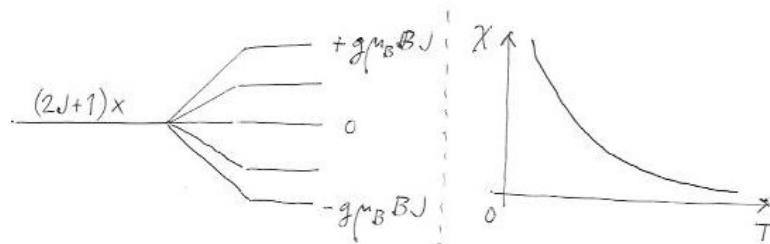
Pauli + Coulomb $\rightarrow$ Hund

Podľa Hundových pravidiel je teda základný stav $2J + 1$ krát degenerovaný a jednotlivé vlnové funkcie možno rozlíšiť napr. hodnotou priemetu J_z :

$$J_z |Jm\rangle = m |Jm\rangle; \quad m = -J, -J + 1, \dots, 0, \dots, J - 1, J$$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
L	2	3	3	2	0	2	3	3	2
J	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2

Tabuľka 1: Hodnoty S, L, J pre n elektrónov v orbitáli $l = 2$.



Paramagnetizmus

Počítajme teraz maticové elementy operátora interakcie s magnetickým poľom (2) pre atóm s nezaplnenými orbitálmi. Smer osi z stotožnime so smerom magnetického poľa. Okrem toho zanedbajme malý prvý (diamagnetický) člen v (2). V atómovej fyzike sa ukazuje, že

$$\langle Jm' | (L_z + 2S_z) | Jm \rangle = g \langle Jm' | J_z | Jm \rangle = g m \delta_{mm'}; \quad g = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

čiže aplikovaním magnetického poľa sa degenerácia stavov $|Jm\rangle$ úplne sníme a ich energie sa rozštiepia. Voľná energia atómu v magnetickom poli preto je

$$F(T, B) = -T \ln \sum_{m=-J}^J e^{-g\mu_B B m/T} \approx -T \ln \left[(2J+1) + \frac{g^2 \mu_B^2 B^2}{T^2} \sum_{m=1}^J m^2 + \dots \right]$$

¹Máme na mysli nezaplnenosť iných ako valenčných orbitálov. Typickým príkladom magnetického atómu je železo s konfiguráciou $3d^6 4s^2$. Teda nezaplnený je $3d$ orbitál, ktorý nemusí vytvárať väzobné orbitály.

kde v druhej rovnici sme použili rozvoj podľa mocnín B funkcie $e^{-g\mu_B Bm/T}$. Ak využijeme vzťah $\sum_{m=1}^J m^2 = \frac{1}{6}J(J+1)(2J+1)$, potom s presnosťou do rádu B^2 dostaneme

$$F(T, B) \approx -T \ln(2J+1) - \frac{g^2 \mu_B^2 B^2 J(J+1)}{6T}$$

a preto susceptibilita systému atómov s koncentráciou n je

$$\chi = \mu_0 n \frac{\mu_B^2 p^2}{3T}; \quad p = g\sqrt{J(J+1)} \quad \text{Curie}$$

kde p je veľkosť magnetického momentu atómu v jednotkách μ_B . Všimnime si:

1. $\chi > 0$, teda magnetizácia má smer aplikovaného poľa. Tento výsledok sme dostali preto, lebo magnetické pole iba natáča už existujúce, ale tepelným pohybom rozusporiadané, magnetky.

2. susceptibilita rastie pri znižovaní teploty ako $1/T$. Z merania teplotnej závislosti možno určiť veľkosť magnetiek p . Experiment ukazuje nasledovné výsledky:

A) pre lantanoidy (Ce, Pr, Nd, ...) je experimentálne p v zhode s teoretickou predpoveďou $p = g\sqrt{J(J+1)}$

B) pre prvky skupiny železa (Fe, Co, Ni) experiment dáva hodnoty $p = 2\sqrt{S(S+1)}$, ktoré by sme očakávali pre $\mathbf{L} = 0$. Teda po vložení Fe, Co alebo Ni do kryštálu druhé a tretie Hundovo pravidlo neplatia. V tejto súvislosti sa hovorí aj o zamrznutí orbitálneho momentu v kryštáli.

3. rádový odhad: nech $n \sim a^{-3}$ a teplota $T \sim 10^{-2}$ eV. Potom $\chi \sim \frac{e^2 \hbar^2}{\epsilon_0 m^2 c^2 T a^3} \sim \frac{(e^2/\epsilon_0 a) \times (\hbar^2/ma^2)}{mc^2 \times T} \sim \frac{10 \text{ eV} \times 10 \text{ eV}}{10^6 \text{ eV} \times 10^{-2} \text{ eV}} \sim 10^{-2}$, čiže paramagnetická susceptibilita je typicky rádovo väčšia než diamagnetická.

4. divergencia susceptibility pre $T \rightarrow 0$ naznačuje, že pri nízkych teplotách sú magnetky veľmi citlivé na polia, v ktorých sa nachádzajú. Treba preto očakávať, že paramagnety sa pri nízkych teplotách budú spontánne usporiadať.