

Oddziaływania odpowiedzialne za magnetyzm

Rodzaje magnetyków

Doc. dr hab. Andrzej SUKIENNICKI

Każdy magnes może być traktowany jako dipol magnetyczny. Powoduje on powstanie wokół niego pola magnetycznego podobnego do pola elektrycznego wytwarzanego przez dipol elektryczny. Miarą intensywności wytwarzanego w ten sposób pola magnetycznego jest tak zwany dipolowy moment magnetyczny analogiczny do dipolowego momentu elektrycznego.

Powłoki elektronowe numerowane są przy pomocy tak zwanych liczb kwantowych. Główna liczba kwantowa n jest miarą energii elektronu, zaś poboczna liczba kwantowa l opisuje moment pędu elektronu. Powłoka 3d charakteryzuje się $n = 3$, $l = 2$, zaś powłoka 4f ma $n = 4$, $l = 3$.

Orbitalny moment pędu elektrycznego w jego ruchu po orbicie definiujemy jako iloczyn wektorowy promienia wodzącego przez pęd elektronu. Elektryczny charakteryzuje się ponadto wewnętrznym momentem pędu, tak zwany spinem. Z ruchem orbitalnym elektronu, stanowiącym swego rodzaju elementarny obwód z prądem elektrycznym, związany jest orbitalny moment magnetyczny. Podobnie, z wewnętrznym momentem pędu związany jest spinowy moment magnetyczny. Spinowego momentu magnetycznego nie należy raczej interpretować jako „obwodu z prądem”.

Według warunku antysymetrii, przy zamianie miejscami dowolnych dwóch elektronów funkcja falowa musi zmieniać znak. Gdyby oba te elektrony były w tym samym stanie kwantowym, to funkcja falowa byłaby dla nich identyczna. Jedyną funkcją spełniającą oba te warunki jednocześnie jest funkcja tożsamościowo równa zeru. Oznacza to, że żądanie antysymetrii funkcji falowej jest tożsame z zakazem Pauliego.

Magnetyczne własności w mniejszym lub większym stopniu przejawiają się we wszystkich materiałach. Spośród wszystkich ciał stałych można jednakże wyodrębnić grupę ciał, które w ogólności nazywać będą magnetykami, mających szczególnie wyraźne własności magnetyczne: są to ferromagnetyki, antyferromagnetyki i ferrimagnetyki. Typowymi przedstawicielami ferromagnetyków są metale przejściowe: żelazo, kobalt, nikiel, typowymi antyferromagnetykami są tlenki metali przejściowych np FeO , CoO , zaś typowymi ferrimagnetykami są ferryty czyli złożone sole metali przejściowych typu FeOFe_2O_3 . Cechą charakterystyczną magnetyków jest pojawienie się w nich przy określonych warunkach tzw. uporządkowania magnetycznego i w konsekwencji — dużego momentu magnetycznego próbki. Aby wyjaśnić pojęcie uporządkowania magnetycznego, zwróćmy uwagę na fakt, że w ogólności magnetyzm ciał stałych związany jest z występowaniem w sieci krystalicznej tych substancji atomów o niezapełnionych wewnętrznych powłokach elektronowych. W szczególności np. metale przejściowe mają niezapełnioną powłokę wewnętrzną 3d, metale ziem rzadkich zaś — powłokę wewnętrzną 4f. Zauważmy, że zapełnione powłoki elektronowe nie dają przyczynku do magnetycznych własności ciała, gdyż momenty magnetyczne poszczególnych elektronów kompensują się wzajemnie. Makroskopowy moment magnetyczny próbki składa się w ogólności z momentów magnetycznych poszczególnych elektronów (przyczynek pochodzący od jąder atomowych może być zaniebany), przy czym mogą to być zarówno momenty magnetyczne spinowe (związane ze spinowym momentem pędu) elektronów, jak i momenty magnetyczne orbitalne (związane z orbitalnym momentem pędu) elektronów. Okazuje się jednakże, że główny przyczynek do momentu magnetycznego najbardziej typowych ferromagnetyków, takich jak Fe, Co, Ni, pochodzi od momentów spinowych, zaś momenty orbitalne mogą być pominięte. W związku z tym zakłada się, że moment magnetyczny próbki jest rezultatem powstawania w określonych warunkach uporządkowania spinów elektronowych niezapełnionych powłok wewnętrznych. Uporządkowanie to pojawia się spontanicznie (to znaczy bez wpływu zewnętrznego pola magnetycznego), o ile tylko temperatura jest niższa od pewnej temperatury krytycznej. Pojawiający się przy tym uporządkowaniu moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości nosi nazwę magnetyzacji spontanicznej. Przyczyną pojawienia się spontanicznego uporządkowania spinów elektronowych są tak zwane oddziaływania wymienne. Natura tych oddziaływań, jakkolwiek związana z kulombowskim oddziaływaniem między ładunkami elektrycznymi, w pośredni sposób uwzględnia także kwantowy charakter elektronów. Aby to zrozumieć musimy zdać sobie sprawę z faktu, że fale materii związane z elektronami (zob. »Delta« 10 1975) muszą mieć określone własności, mianowicie funkcje falowe opisujące układ elektronów muszą mieć tak zwaną własność antysymetrii, to znaczy muszą zmieniać znak przy „myślowej” zamianie dowolnych dwóch elektronów układu miejscami. Stwierdzenie to nie jest właściwie niczym innym, jak znanym zakazem Pauliego mówiącym, że dowolne dwa elektrony układu nie mogą się znaleźć w tym samym stanie kwantowym. Uwzględnienie żądania antysymetrii funkcji falowej układu elektronów jest właśnie przyczyną pojawienia się w wyrażeniu dla energii całkowitej tego układu dodatkowego wyrazu, zwanego energią wymienną, który to wyraz nie pojawia się, jeśli żądania antysymetrii nie wprowadzić. Energia ta i związane z nią oddziaływania zwane wymiennymi mają więc naturę czysto kwantową i nie mają swego odpowiednika klasycznego. Nie można ich przeto wyjaśnić w żaden modelowy sposób. Zwróćmy jedynie uwagę na fakt, że oddziaływania wymienne są także przyczyną wiązania molekuly wodoru oraz ciał stałych z wiązaniem kowalencyjnym.

Dla naszego celu ważne jest, że w magnetykach oddziaływania wymienne między elektronami można opisać za pomocą pewnego prostego ale efektywnego modelu, zwanego modelem Heisenberga: przy określonych warunkach zachowanie się elektronów w niezapełnionych powłokach atomów kryształu może być aproksymowane przez zachowanie się układu spinów rozłożonych w węzłach sieci krystalicznej. W tej aproksymacji energia oddziaływania wymiennego między elektronami może być w efektywny sposób zastąpiona przez oddziaływanie między spinami, przy czym energię tego ostatniego oddziaływania można zapisać w postaci

$$(1) \quad E_{\text{oddz}} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} s_i s_j,$$

gdzie s_i oznacza wektor spinu w węźle i -tym, J_{ij} jest współczynnikiem proporcjonalności określającym intensywność oddziaływania między spinami w węzłach i -tym i j -tym, który nazywamy całką wymienną, sumowanie zaś przebiega po różnych węzłach i, j . Całka wymienna J_{ij} co do rzędu wielkości równa jest energii oddziaływania wymiennego elektronów należących do odpowiednich węzłów i jest taką funkcją odległości między węzłami, że najczęściej wystarczy ograniczać się do uwzględnienia jedynie oddziaływań między najbliższymi sąsiednimi węzłami.

Ilościowe rachunki oparte na tak uproszczonym modelu magnetyka są ciągle jeszcze bardzo złożone. W ogólności bowiem wyrażenie (1) przybiera sens energii dopiero przy działaniu nim na funkcję falową. Podobnie jest dla spinów s_i . Dla przezwyciężenia tej trudności często wprowadza się tak zwane przybliżenie pola molekularnego, według którego na dowolny spin magnetyka działa hipotetyczne wewnętrzne pole molekularne ze strony sąsiednich spinów, przy czym o polu tym zakłada się, że jest ono proporcjonalne do magnetyzacji. Z drugiej strony, przy określonych warunkach i ze znanym stopniem przybliżenia, możliwe jest traktowanie spinów s_i jako zwykłych wektorów (przybliżenie quasiklasyczne). Ograniczając się wówczas do oddziaływań między najbliższymi sąsiadami możemy całkę wymienną $J_{ij} \equiv J$ wyciągnąć przed znak sumowania i jeśli J jest dodatnie, to minimum energii oddziaływania wyrażonej wzorem (1) odpowiada równoległemu ustawieniu spinów s_i i s_j , zaś jeśli J jest ujemne, to by E_{oddz} było minimalne, wektory s_i i s_j muszą być antyrównoległe. W ten sposób dochodzimy do pojęcia uporządkowania ferromagnetycznego — gdy spiny wszystkich węzłów są równoległe lub antyferromagnetycznego — gdy spiny sąsiednich węzłów są antyrównoległe. W tej ostatniej sytuacji układ spinów może być traktowany jako złożony z dwóch podsieci: jednej złożonej z wszystkich węzłów o spinach „w górę” i drugiej — o spinach „w dół”. Mówiąc o uporządkowaniu ferro- lub antyferromagnetycznym zakładaliśmy milcząco, że wszystkie węzły są równoważne. W przypadkach antyferromagnetyków oznacza to, iż obie podsieci co do wartości bezwzględnej namagnesowane są jednakowo tak, że wypadkowy moment magnetyczny jest równy zeru. Możliwa jest również sytuacja inna, mianowicie taka, w której momenty magnetyczne węzłów „w górę” i „w dół” nie są równe. Mówimy wtedy o uporządkowaniu ferrimagnetycznym lub o ferromagnetykach nie skompensowanych.

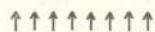
Możliwe są i inne typy uporządkowania magnetycznego nie dające się podciągnąć pod żaden z powyższych typów. U szeregu pierwiastków metali ziem rzadkich na przykład obserwuje się tak zwane struktury spiralne, w których składowe wektory spinowych zmieniają się periodycznie w przestrzeni idąc wzdłuż pewnego kierunku sieci krystalicznej. Możliwość pojawienia się takich struktur wynika także ze wzoru (1), jeśli bowiem założyc, że oddziaływania między drugimi sąsiadami nie są zaniedbywalne w porównaniu z oddziaływaniami najbliższych sąsiadów i mają względem siebie znaki przeciwne, to w wyniku konkurencji tych oddziaływań stanowi o najniższej energii E_{oddz} może odpowiadać dość złożona, niekolinaarna konfiguracja spinów.

Aby nie popadać w zbyt optywizm przy oszacowaniu stanu wiedzy o magnetycznych własnościach ciał stałych trzeba jednak wyraźnie powiedzieć, że wyżej przedstawiony obraz typów uporządkowania magnetycznego rozumiany dosłownie ma obecnie już tylko raczej znaczenie historyczne. Jedynie w bardzo niewielkiej liczbie przypadków bezpośrednio oddziaływania wymienne opisane powyżej odgrywają istotną lub dominującą rolę.

Znacznie częściej są one przesłaniane przez inne, daleko bardziej złożone efekty. Na przykład w antyferromagnetycznych związkach typu soli lub tlenków metali przejściowych atomy o niezapełnionych wewnętrznych powłokach elektronowych są rozdzielone przez niemagnetyczne jony. Ponieważ oddziaływania wymienne, o których dotychczas mówiliśmy, szybko maleją z odległością, więc w takich związkach oddziaływania te są bardzo małe i nie mogą być podstawą do wyjaśnienia nawet rzędów wielkości obserwowanych efektów. W tych przypadkach pojawia się tak zwana wymiana pośrednia, przy której oddziaływanie między elektronami jonów magnetycznych odbywa się za pośrednictwem przedzielającego je jony jonu niemagnetycznego. Okazuje się szczęśliwie, że układ elektronów z tego typu oddziaływaniami pośrednimi także udaje się modelować za pomocą spinów w węzłach sieci, oddziałujących w przybliżeniu według wzoru (1) z tym że obecnie J_{ij} ma nieco inny sens fizyczny.

Z drugiej strony w metalach ziem rzadkich niewypełnione powłoki $4f$ znajdują się stosunkowo głęboko i są przesłonięte przez ekranujące działanie bardziej zewnętrznych elektronów.

Stosunek magneto mechaniczny definiuje się jako stosunek momentu magnetycznego do momentu pędu. Dla momentów spinowych stosunek ten wynosi 2, zaś dla orbitalnych równy jest 1 w odpowiednich jednostkach. Eksperymentalnie mierzone wartości dla najbardziej typowych ferromagnetyków 1,92 dla Fe, 1,83 dla Ni wskazują, że zasadniczy przyczynek do momentu magnetycznego tych metali pochodzi od momentów spinowych.



Ferromagnetyczne uporządkowanie spinów



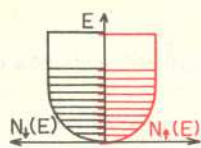
Antyferromagnetyczne uporządkowanie spinów



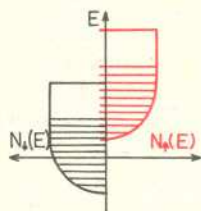
ferrimagnetyczne uporządkowanie spinów

W związku z tym wymiana bezpośrednia ma niewielkie znaczenie. W tym przypadku oddziaływanie między elektronami niewypełnionych powłok należących do różnych węzłów przenoszone jest przez elektrony przewodnictwa. Odbyna się to w ten sposób, że jeden jon magnetyczny „magnesuje” do pewnego stopnia elektrony przewodnictwa, a te z kolei oddziałują na następny jon magnetyczny. Znow szczęśliwie okazuje się, że oddziaływanie wymienne przez elektrony przewodnictwa daje się z grubsza opisać za pomocą wyrażenia (1), z tym że całka J_{ij} ma teraz jeszcze inny sens fizyczny. W szczególności, okazuje się, że całka ta nie znika na odległościach większych niż jedna stała sieci, a co ważniejsze — jako funkcja odległości może ona kilkakrotnie zmieniać znak. To wyjaśnia fakt, że właśnie w metalach ziem rzadkich pojawiają się struktury spiralne. Często bowiem oddziaływanie ma przeciwny znak dla drugich lub trzecich sąsiadów w porównaniu z sąsiadami najbliższymi.

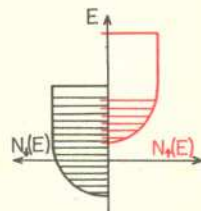
W najbardziej typowych ferromagnetykach, jakimi są żelazo, nikiel, kobalt, sytuacja jest jeszcze bardziej złożona. Mimo że model magnetyka jako układu spinów rozłożonych w węzłach sieci pozwolił historycznie rzecz biorąc otrzymać szereg istotnych rezultatów zgodnych z doświadczeniem w tych ferromagnetykach, z współczesnego punktu widzenia zdajemy sobie sprawę, że model ten zaniedbując całkowicie obecność elektronów przewodnictwa, oraz wędrowny charakter elektronów 3d, może odnosić się raczej do opisu ferromagnetycznych dielektryków aniżeli metali. W ramach tego modelu nie udaje się wyjaśnić szeregu faktów doświadczalnych, z których najważniejszym jest ułamkowość momentu magnetycznego przypadającego na jeden węzeł sieci. Ułamkowość ta związana jest z tym, że elektrony niezapełnionych powłok 3d w tych metalach są w znacznym stopniu skolektywizowane, zachowując się w pewnym sensie podobnie do elektronów przewodnictwa. Fakt ten jest krańcowym przeciwieństwem założeń modelu Heisenberga, w którym spiny elektronowe zlokalizowane są w węzłach sieci. Posłużyło to za podstawę do rozwijania alternatywnego kierunku w teorii magnetyzmu, tak zwanej pasmowej teorii magnetyzmu. W teorii tej elektrony 3d są rozpatrywane w podobny sposób jak elektrony przewodnictwa, mianowicie jako skolektywizowane elektrony wędrowne. Aby ideę tej teorii zrozumieć, zauważmy najpierw, że bez obecności żadnego pola magnetycznego ilości elektronów 3d mających spiny „w górę” i „w dół” byłyby równe. W schemacie pasmowym można fakt ten zilustrować za pomocą rysunku 1a, na którym przedstawiono ilości $N_+(E)$ elektronów o energii E i spinach „w górę” po prawej stronie, zaś ilości $N_-(E)$ elektronów o energii E i spinach „w dół” po lewej stronie. Zakresowany obszar oznacza stany kwantowe, które są obsadzone przez elektrony. Zakładając, że w dowolnym miejscu wewnątrz ferromagnetyka działa hipotetyczne „wewnętrzne pole molekularne”, spowodowane oddziaływaniami wymiennymi między wędrownymi elektronami 3d, energia elektronów o momentach magnetycznych przeciwnych do pola molekularnego staje się wyższa, zaś energia elektronów o momentach magnetycznych zgodnych z polem molekularnym staje się niższa od energii, którą te elektrony miały bez pola (rys. 1b).



Rys. 1a



Rys. 1b



Rys. 1c

W rezultacie takiego rozszczepienia część elektronów musi zmienić kierunek orientacji swojego momentu magnetycznego tak, aby dla obu orientacji stany kwantowe były zapełnione do tego samego poziomu zwanego poziomem Fermiego (rys. 1c). Oznacza to, że układ skolektywizowanych elektronów wewnętrznych spontanicznie „magnesuje się” pod wpływem wewnętrznego pola molekularnego. W modelu takim ułamkowość momentu magnetycznego przypadającego na jeden węzeł jest bezpośrednią konsekwencją ułamkowości średniej ilości elektronów zmieniających swoją orientację.

Na zakończenie warto stwierdzić, że omawiane w tym artykule poglądy na zjawisko uporządkowania magnetycznego dotyczą jedynie teoretycznych podstaw istnienia w magnetykach spontanicznej magnetyzacji. Techniczne problemy przemagnesowania magnetyków, pętli histerezy i innych parametrów użytkowych stanowią odrębny krąg zagadnień i wymagają osobnego artykułu.

Rozpatrując ferromagnetyczny metal przejściowy jako układ spinowych momentów magnetycznych oczekujemy, że dla bardzo niskich temperatur i wystarczająco silnych zewnętrznych pól magnetycznych, średni moment magnetyczny przypadający na jeden węzeł będzie równy lub przynajmniej bliski momentowi magnetycznemu swobodnych atomów. W rzeczywistości między tymi wielkościami istnieją znaczne różnice. Na przykład na jeden węzeł sieci żelaza przypada moment magnetyczny 2,2 zamiast 4, w niklu 0,6 zamiast 2, w kobaltcie 1,7 zamiast 3 w odpowiednich jednostkach.

