

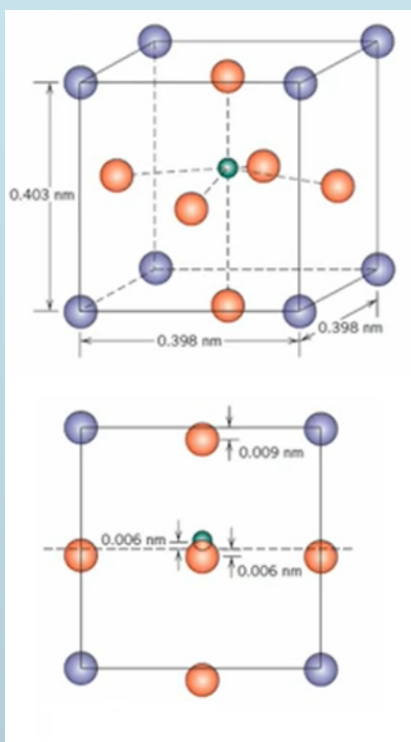
V. dio
Polarizacija i magnetizacija.

VI. Polarizacija

Materijali u kojima se vanjskim električnim poljem može inducirati veliki dipolni moment (paraelektrici), te materijali koji imaju spontani dipolni moment (feroelektrici) vrlo su važni za razne tehnološke primjene, npr. za razne senzore, memorije, kondenzatore i slično. Obično je feroelektrična faza nekog materijala stabilna ispod dobro definirane kritične temperature, iznad koje sustav prelazi u paraelektričnu fazu okarakteriziranu centrosimetričnom kristalnom rešetkom. Dakle, pojava feroelektričnosti je posljedica pomaka određenih iona u kristalnoj strukturi tako da nova struktura (odnosno jedinična ćelija) nema centar simetrije. Jedan od najpoznatijih primjera je $BaTiO_3$ (Barijev titanat) koji ćemo proučiti u sljedećem primjeru.

Primjer VI.0.1

Odredi dipolni moment po jediničnoj ćeliji te polarizaciju za tetragonsku fazu Barijevog titanata.



Barijev titanat kristalizira u perovskitnu strukturu. Hlađenjem ispod $T_c = 390$ K dolazi do prijelaza iz kubne rešetke u tetragonsku. Lijevo na slici su dva prikaza koji ilustriraju pomake iona u kristalnoj rešetki koji uzrokuju dipolni moment. Nije jednostavno reći što je uzrok pomaku iona osim toga što je to termodinamički povoljnije stanje. Pojava dipolnog momenta povećava elektrostatski doprinos ukupnoj energiji, ali s druge strane javljaju se i doprinosi koji pomakom iona snižavaju ukupnu energiju (npr. jače vezanje Ti iona s jednim od kisika) koji ispod T_c prevladaju. Kako bi izračunali dipolni moment po jediničnoj ćeliji prvo moramo utvrditi oksidacijska stanja iona u kristalu. S obzirom da kisik općenito ima oksidacijsko stanje 2-, a barij 2+ onda slijedi iz nabojne neutralnosti da je oksidacijsko stanje titanija 4+. Tada je dipolni moment po jediničnoj ćeliji:

$$\vec{p} = [2 \cdot (-0.006) \cdot (-2) + 1 \cdot (-0.009) \cdot (-2) + 1 \cdot (0.006) \cdot (+4)] \text{nm} \cdot 1e \hat{z}. \quad (\text{VI.0.1})$$

Prvi član je doprinos kisika koji su u ravnini titanija (2 po jediničnoj ćeliji). Drugi član je doprinos kisika ispod/iznad titanija (ukupno 1 po jediničnoj ćeliji), a treći je doprinos iona titanija. Slijedi da je:

$$|\vec{p}| = 1.06 \times 10^{-29} \text{ Cm}. \quad (\text{VI.0.2})$$

Polarizacija je dana omjerom dipolnog momenta i volumena, pa slijedi:

$$P = \frac{|\vec{p}|}{V} = \frac{|\vec{p}|}{a^2 c} = 0.166 \text{ C m}^{-2}. \quad (\text{VI.0.3})$$

VII. Magnetska svojstva materijala

Nije nužno ni napominjati da magnetski materijali imaju jako široku primjenu, pogotovo u računalnim memorijama, pa će u nastavku biti detaljnije razrađeni neki od najjednostavnije konceptata i modela u magnetizmu.

1. Osnovni pojmovi

Magnetski momenti u materijalima su posljedica gibanja nabijenih elektrona oko jezgre, tj. posljedica kutne količine gibanja elektrona. Naime, klasično gledano zatvorene putanje elektrona možemo zamišljati kao strujne petlje. Iz fenomenoloških saznanja znamo da elektroni posjeduju još i dodatnu intrinzičnu kutnu količinu gibanja koja se naziva spin. U nastavku ćemo kutnu količinu gibanja elektrona zbog rotacije oko jezgre zvati orbitalni angularni moment. Ukupni magnetski moment koji se onda javlja za pojedini elektron je dan sa:

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}), \quad (\text{VII.1.1})$$

gdje je μ_B konstanta koja se naziva Bohrov magneton i iznosi $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$, a g_e giromagnetski omjer koji iznosi približno 2 za slobodni elektron (u kristalu vrijednost može biti drugačija). S obzirom da elektroni slijede zakonitosti kvantne fizike ukratko ćemo navesti najbitnije rezultate koji su potrebni za ozbiljnije proučavanje najjednostavnijih magnetskih modela.

2. Algebra angularnog momenta

Orbitalni angularni moment u kvantnoj mehanici definiran je jednako kao i u klasičnoj mehanici, tj. kao:

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (\text{VII.2.2})$$

Jedina razlika je da je u kvantnoj mehanici orbitalni angularni moment operator. Također možemo onda definirati i operatore komponenti orbitalnog angularnog momenta:

$$\hat{l}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad \hat{l}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad \hat{l}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \quad (\text{VII.2.3})$$

što slijedi direktno iz (VII.2.2). Ovdje i u nastavku koristimo "^^" kao oznaku za operator. Kada oznake nema onda mislimo na modul (npr. $l \equiv |\hat{\mathbf{l}}|$). Prisjetimo se komutacijskih relacija za položaje i impulse:

$$[\hat{q}_\kappa, \hat{p}_\lambda] = i\hbar \delta_{\kappa, \lambda}, \quad [\hat{q}_\kappa, \hat{q}_\lambda] = [\hat{p}_\kappa, \hat{p}_\lambda] = 0. \quad (\text{VII.2.4})$$

Koristeći te osnovne relacije možemo pokazati da vrijedi:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y. \quad (\text{VII.2.5})$$

Ovo su osnovne relacije iz kojih je moguće odrediti sva ostala svojstva orbitalnog angularnog momenta, i svaki operator čije komponente zadovoljavaju iste komutacijske relacije se može nazivati angularnim momentom.

Kada imamo mnoštvo elektrona (kao npr. u atomu) možemo definirati i ukupni orbitalni angularni moment kao:

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_k \hat{\mathbf{l}}_k = \sum_k \hat{\mathbf{r}}_k \times \hat{\mathbf{p}}_k, \quad (\text{VII.2.6})$$

gdje je $\hat{\mathbf{l}}_k$ orbitalni angularni moment k-tog elektrona u atomu. Važno je naglasiti da \hat{L}^2 i \hat{L}_z komutiraju međusobno i sa Hamiltonijanom kojim opisujemo elektronska stanja u slobodnom atomu:

$$\hat{H} = \sum_k \left(\frac{\hat{p}_k^2}{2m} + \frac{Ze^2}{\hat{r}_k} \right) + \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{\hat{r}_{kl}}, \quad (\text{VII.2.7})$$

gdje prva suma sadrži članove koji predstavljaju kinetičke energije elektrona, te kulonsku interakciju s jezgrom, a druga suma opisuje međusobnu interakciju elektrona u atomu. Dakle, r_k je udaljenost k-tog elektrona od jezgre, a r_{kl} međusobna udaljenost k-tog i l-tog elektrona. Posljedica toga je da su svojstvena stanja Hamiltonijana ujedno i svojstvena stanja operatora \hat{L}^2 i \hat{L}_z .

Naposlijetku je još bitno navesti da za orbitalni angularni moment l koji zadovoljava (VII.2.5) svojstvena vrijednost operatora \hat{L}^2 iznosi $l(l+1)$, dok operator \hat{L}_z ima maksimalne i minimalne svojstvene vrijednosti redom l i $-l$, te ukupno $2l+1$ svojstvenih vrijednosti. Npr. za $l=2$ svojstvene vrijednosti \hat{L}_z su $-2, -1, 0, 1, 2$, ili za $l=1.5$ svojstvene vrijednosti za \hat{L}_z su $-1.5, -0.5, 0.5, 1.5$. Dakle, općenito mogu biti cjelobrojne ili polucjelobrojne. No, z komponenta operatora definiranog sa (VII.2.2) ima reprezentaciju u "realnom prostoru" (eng. position space) kao $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$, pa svojstvena stanja možemo napisati kao $\psi_{m_l} = Ae^{im_l\phi}$, te iz uvjeta jednoznačnosti $\psi_{m_l}(\phi) = \psi_{m_l}(\phi + 2\pi)$ slijedi da svojstvene vrijednosti m_l moraju biti cjelobrojne. Dakle, z komponenta orbitalnog angularnog momenta definiranog sa (VII.2.2) je generator rotacija oko kuta ϕ (slično kao što je \hat{p}_z generator translacije u smjeru z), dok spin elektrona mora zadovoljavati relacije (VII.2.5) (jer je "tip" angularnog momenta) no nije definiran preko (VII.2.2) pa z komponenta može imati i polucjelobrojne svojstvene vrijednosti.

Činjenica da elektron ima spin od jedne polovine, što znači da z projekcija spina može biti $1/2$ ili $-1/2$, je posljedica eksperimentalnih saznanja (Stern-Gerlach). Komponente spina elektrona možemo napisati u reprezentaciji tzv. Paulijevih matrica:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_i = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_i. \quad (\text{VII.2.8})$$

Očito je ispunjeno da \hat{S}_z ima svojstvene vrijednosti $1/2$ i $-1/2$, a nije teško ni pokazati da komponente zadovoljavaju uvjete (VII.2.5).

3. Magnetizam slobodnih iona

U Hamiltonijanu (VII.2.7) zanemarili smo jedan bitan relativistički doprinos. Naime, iz perspektive elektrona u atomu pozitivno nabijena jezgra kruži oko njih, te stoga stvara magnetsko polje koje međudjeluje sa spinom elektrona. Taj doprinos naziva se spin-orbit interakcija i iznosi:

$$\hat{H}_{so} = -\kappa \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (\text{VII.3.9})$$

gdje je κ konstanta, a L i S su ukupni orbitalni angularni i spinski momenti elektrona. Posljedica ove interakcije je da \hat{L}_z i \hat{S}_z više ne komutiraju s Hamiltonijanom, pa nisu dobri kvantni brojevi (tj. svojstvena stanja Hamiltonijana nisu ujedno svojstvena stanja \hat{L}_z i \hat{S}_z). No, možemo definirati ukupni angularni moment $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, i tada su svojstvena stanja Hamiltonijana ujedno i svojstvena stanja \hat{J}^2 i \hat{J}_z , ali i \hat{L}^2 i \hat{S}^2 . Pravila zbrajanja angularnih momenata u kvantnoj mehanici nalažu da J može biti između $|L-S|$ i $L+S$ uključivo. Tada (VII.3.9) možemo napisati kao:

$$\hat{H}_{so} = -\kappa \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = -\kappa [\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2], \quad (\text{VII.3.10})$$

a kada želimo opisati interakciju s magnetskim poljem što je dodatni član tipa $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ koristeći (VII.1.1) dobivamo:

$$\hat{H}_{Zeeman} = \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} = \mu_B g_J \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{B}, \quad (\text{VII.3.11})$$

gdje se g_J naziva Landé g-faktor i može se pokazati da vrijedi (za $g_e = 2$):

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{VII.3.12})$$

Sada smo u poziciji navesti tzv. Hundova pravila za slobodne ione, koja nalažu kako elektroni popunjavaju orbitale u atomu. U principu tražimo popunjenje koje daje minimum energije. Dovoljno je razmotriti samo kako je zadnja (valentna) ljuska popunjena (unutarnje popunjene ljuske daju samo pomak u energiji koji je jednak za sva moguća popunjenja valentne ljuske). Prvo pravilo kaže da se zadnja ljuska popunjava tako da je broj mogućih projekcija spina maksimalan, tj. da je S maksimalan. Drugim rječima, prvo stavljamo jedan elektron u svaku orbitalu, a tek kad sve imaju jedan elektron dodajemo drugi. Takvo popunjavanje snižava energiju zbog jače interakcije elektrona s jezgrom. Inače bi drugi elektron u orbitali jače zasjenio kulonski potencijal jezgre. Drugo pravilo nalaže da stanje koje ima najveći L ima najnižu energiju. To je postignuto kada pojedini elektroni imaju orbitalni angularni moment u istom smjeru. Tada se elektroni rjeđe susreću pa je njihova međusobna repulzija manja što snižava energiju. I treće pravilo nalaže da je za S i L koji slijede iz prva dva pravila stanje najniže energije ono koje ima minimalni J kada je manje od pola ljuske popunjeno, odnosno maksimalni J kada je više od pola ljuske popunjeno. To je posljedica spin-orbit interakcije, i odražava ponašanje κ konstante u ovisnosti o popunjenju ljuske.

Možemo uzeti primjer Mn^{3+} iona. Neutralni Mn atom ima elektronsku konfiguraciju $[Ar]3d^54s^2$, pa će Mn^{3+} imati elektronsku konfiguraciju $[Ar]3d^4$. Dakle, koristeći Hundova pravila želimo odrediti kako su $3d$ orbitale popunjene. S obzirom da ukupno imamo 5 d -orbitala, a 4 elektrona onda je zbog prvog pravila jedna orbitala prazna, a druge imaju jedan elektron. Svi elektroni imaju istu projekciju spina pa je ukupni spin $S = 4 \cdot 1/2 = 2$. Zatim, razmatramo drugo Hundovo pravilo. Činjenica da je elektron u d orbitali znači da ima orbitalni angularni moment $l = 2$ (npr. za s elektrone $l = 0$, za p je $l = 1$, itd.), pa su moguće projekcije 2, 1, 0, -1, -2. Dva elektrona ne mogu imati istu projekciju orbitalnog momenta jer zbog prvog Hundovog pravila svi imaju iste projekcije spinova (pa bi imali sve kvantne brojeve jednake, a to nije dozvoljeno za fermione). Dakle, orbitale u kojima imamo po jedan elektron imaju projekcije 2, 1, 0, -1 čime je zadovoljeno drugo Hundovo pravilo, i slijedi $L = 2 + 1 + 0 + (-1) = 2$. I zbog trećeg pravila odabiremo minimalni mogući J što je onda u ovom slučaju $J = 0$. Oznaka takvog osnovnog stanja je 5D_0 , gdje 5 označava broj projekcija S , odnosno iznosi $2S + 1$, D označava vrijednost od L , a indeks označava vrijednost od J .

Naravno, ion se ne mora uvijek nalaziti u osnovnom stanju, no obično su pobuđena stanja znatno veće energije pa je mala vjerojatnost za njihovu realizaciju (ima izuzetaka, npr. kobalt). Bez vanjskog polja imamo degeneraciju, tj. stanja sa svim vrijednostima projekcija ukupnog angularnog momenta J_z imaju jednaku energiju. Ta degeneracija se razbije uključivanjem vanjskog magnetskog polja, no obično su razmaci u energiji dovoljno mali da nije samo osnovno stanje okupirano na konačnoj temperaturi (osim ako je magnetsko polje jako veliko).

4. Magnetizam iona u kristalu

Kada se ion nalazi u kristalu onda imamo dodatni član u Hamiltonijanu koji opisuje elektrostatsku interakciju sa kristalnom okolinom (u principu je dovoljno razmatrati samo prve susjede). Postoje dva "modela" koja opisuju granicu slabog i jakog kristalnog polja. U prvom slučaju je spin-orbit interakcija puno veća od utjecaja kristalne okoline, pa je u principu model slobodnih iona relativno dobar. Kristalno polje će samo malo promijeniti energije pojedinih orbitala. U drugom limitu, kada je kristalno polje jako dolazi do fenomena tzv. smanjenja orbitalnog angularnog momenta (eng. orbital momentum quenching). Ako je smanjenje potpuno tada je dovoljno gledati S , a ne ukupni J , te se spin-orbit interakcija pojavljuje tek u višim redovima računa smetnje kao dodatni anizotropni član koji je bitan tek na niskim temperaturama. Obično je prvi model primjenjiv na rijetkozemljane metale, a drugi na $3d$ i $4d$ metale. Razlog tome je što je spin-orbit vezanje puno jače za ione s jezgrom većeg naboja, a također su i za magnetizam rijetkozemljanih materijala odgovorne f -orbitale koje puno manje osjećaju kristalno polje (zbog $5s$ i $5p$ popunjenih orbitala koje zasjenjuju vanjsko električno polje f elektronima) od d -

orbitala tranzicijskih metala koje su delokaliziranije. Detaljnija rasprava je daleko iznad opsega ovih bilješki, a dobra knjiga na tu temu (i sve dosadašnje teme u ovom poglavlju) je "The Theory of Transitional-Metal Ions, J. S. Griffith". Dakle, za većinu iona tranzicijskih metala član koji opisuje interakciju s magnetskim poljem dan je kao: $\hat{H}_{Zeeman} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B}$, gdje je $\vec{\mathbf{g}}$ generalno tenzor, no za izotropne materijale se može reducirati na skalar. Naime, interakcija s kristalnim poljem može uzrokovati anizotropiju g-faktora. Za rjetkozemaljske metale u kristalu tipično je interakcija s poljem dana kao $\hat{H}_{Zeeman} = \mu_B g_J \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{B}$.

5. Paramagnetizam

U prethodnim potpoglavljima nismo naveli jednu relativno bitnu činjenicu, a to je da primjena vanjskog polja uzrokuje malu promjenu srednje udaljenosti pojedinog elektrona od jezgre. Klasično gledano elektroni (strujne petlje) se opiru promjeni magnetskog toka (Lenzovo pravilo) što vodi do smanjenja magnetskog toka, tj. dijamagnetizma. Dijamagnetski efekt se javlja u svim materijalima, ali kada imamo nesparene elektrone onda je taj efekt značajno nadvladan zbog interakcije magnetskog momenta nesparenih elektrona s poljem. U nastavku opisujemo magnetizaciju, odnosno susceptibilnost atoma s nesparenim elektronima u kristalu, uz pretpostavku da nema magnetskog međudjelovanja između atoma.

Promotrimo prvo klasični model u kojem svaki atom ima magnetski moment μ koji može biti nasumično orijentiran. To odgovara kvantnom modelu u limesu $J \rightarrow \infty$ jer tada imamo beskonačno mnogo mogućih projekcija ukupnog angularnog momenta na z os. Neka je z smjer definiran kao smjer vanjskog magnetskog polja. Tada je energija interakcije s magnetskim poljem:

$$E = -\mu \cdot B = -\mu B \cos \theta, \quad (\text{VII.5.13})$$

gdje je θ kut između magnetskog momenta atoma i vanjskog magnetskog polja. U magnetizmu, posebno molekularnom magnetizmu, uobičajeno je koristiti **cgse** sustav jedinica u kojemu je $\mu_0 = 1$. Stoga ćemo u nastavku umjesto B koristiti H za vrijednost magnetskog polja koje se izražava u Oe = 10^{-4} T. Magnetski moment je tada izražen u emu = 10^{-3} J T $^{-1}$, a npr. molarna magnetizacija je tada dana u emu mol $^{-1}$. Srednja vrijednost projekcije magnetskog momenta na z os je tada:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \mu \cos \theta \exp[\mu H \cos \theta / (k_B T)] \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp[\mu H \cos \theta / (k_B T)] \sin \theta d\theta}. \quad (\text{VII.5.14})$$

Dakle, u brojniku $\mu \cos \theta$ je z projekcija magnetskog momenta koji je usmjeren u kutu θ , eksponencijalni član je iz Boltzmannove raspodjele, a $\sin \theta d\theta$ je element integracije (za sferu jediničnog radijusa, nakon izostavljanja 2π). Nazivnik služi kao normalizacijski faktor. Kako bi riješili integral uvodimo zamjene:

$$\frac{\mu H}{k_B T} = y, \quad x = \cos \theta \Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta. \quad (\text{VII.5.15})$$

Integrali su sad u granicama od -1 do 1, pa slijedi:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int_{-1}^1 x e^{yx} dx}{\int_{-1}^1 e^{yx} dx}. \quad (\text{VII.5.16})$$

Dobivene integrale je relativno lagano riješiti, te slijedi:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \left(\coth y - \frac{1}{y} \right) \equiv \mu L(y), \quad (\text{VII.5.17})$$

gdje je $L(y)$ Langevinova funkcija. U režimu kada je $\mu H/(k_B T) = y \ll 1$ razvojem u red slijedi $L(y) \approx y/3$. Tada je molarna magnetizacija jednostavno:

$$M = N \langle \mu_z \rangle = \frac{N \mu^2 H}{3 k_B T}. \quad (\text{VII.5.18})$$

Molarna susceptibilnost je definirana kao $\chi_m = dM/dH$, tj.:

$$\chi_m = \frac{N \mu^2}{3 k_B T}. \quad (\text{VII.5.19})$$

Vidimo da je susceptibilnost obrnuto proporcionalna temperaturi što je poznato kao Curiev zakon.

Želimo li opisati magnetizaciju sustava u klasičnoj mehanici koristimo:

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H}. \quad (\text{VII.5.20})$$

Ovo možemo generalizirati za kvantne sustave koji imaju energijski spektar opisan sa E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) definirajući magnetizacije pojedinog energijskog nivoa sa:

$$\mu_n = - \frac{\partial E_n}{\partial H}, \quad (\text{VII.5.21})$$

te je onda ukupna magnetizacija:

$$M = \frac{N \sum_n - \frac{\partial E_n}{\partial H} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}. \quad (\text{VII.5.22})$$

Dakle, pretpostavljamo Boltzmannovu distribuciju okupiranja energijskih nivoa.

Neka imamo magnetski neinteragirajuće atome ukupnog angularnog momenta J , bez utjecaja anizotropije. Tada u vanjskom magnetskom polju dolazi do razbijanja degeneracije, te imamo $2J + 1$ jednako razmaknutih energijskih nivoa (koji odgovaraju projekcijama $m_J = -J, -J + 1, \dots, J$). Energija u vanjskom polju za stanje projekcije m_J je $g_J m_J \mu_B H$, pa iz (VII.5.22) slijedi:

$$M = \frac{N \sum_{m_J=-J}^J -g_J m_J \mu_B \exp\left(-\frac{g_J m_J \mu_B H}{k_B T}\right)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp\left(-\frac{g_J m_J \mu_B H}{k_B T}\right)}. \quad (\text{VII.5.23})$$

Nazivnik možemo prepoznati kao particijsku funkciju Z , a brojnik je $\partial Z/\partial x$ gdje je $x = \frac{H}{k_B T}$. Također možemo prepoznati da je ovdje Z jednostavno geometrijski red sa početnim članom $a = \exp\left(\frac{g_J J \mu_B H}{k_B T}\right)$ i faktorom $r = \exp\left(-\frac{g_J \mu_B H}{k_B T}\right)$, te ukupno imamo $2J + 1$ članova u redu. Sljedimo formulu za sumiranje geometrijskog reda:

$$\sum_{n=1}^M ar^{n-1} = \frac{a(1-r^M)}{1-r}, \quad (\text{VII.5.24})$$

iz čega slijedi (nakon preuređivanja):

$$Z = \frac{\sinh\left[\frac{(2J+1)g_J \mu_B H}{2k_B T}\right]}{\sinh\left[\frac{g_J \mu_B H}{2k_B T}\right]}. \quad (\text{VII.5.25})$$

Deriviranjem po $x = \frac{H}{k_B T}$ onda dobivamo član u brojničku u (VII.5.23) kao što smo već spomenuli, pa napokon slijedi:

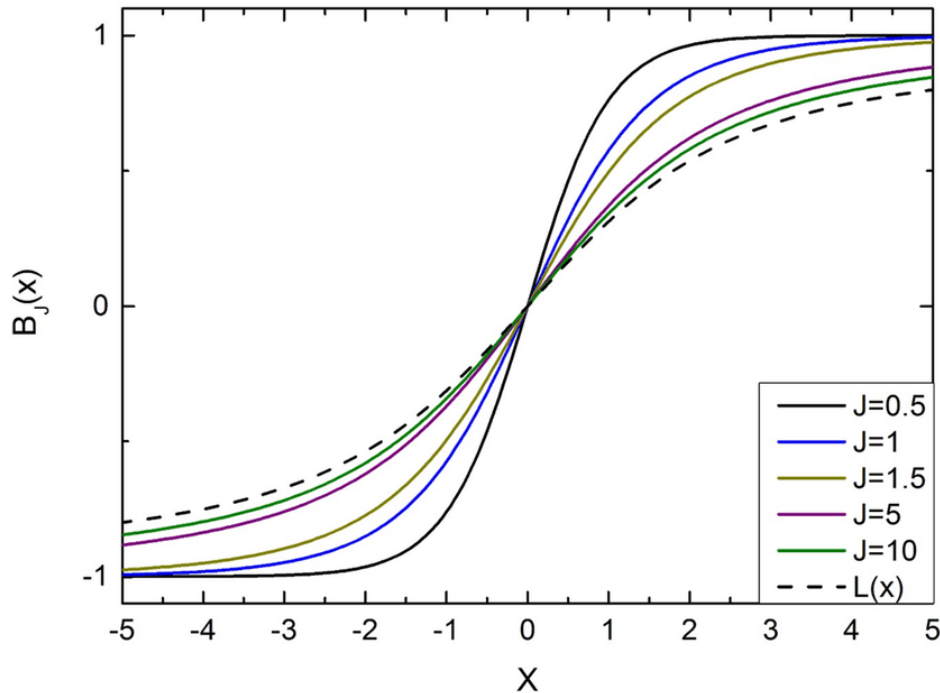
$$M = N \left[\frac{(2J+1)g_J \mu_B}{2} \coth\left(\frac{(2J+1)g_J \mu_B x}{2}\right) - \frac{g_J \mu_B}{2} \coth\left(\frac{g_J \mu_B x}{2}\right) \right]. \quad (\text{VII.5.26})$$

Definiramo li saturacijsku magnetizaciju $M_s = Ng_J\mu_B J$ koja predstavlja najveću moguću vrijednost magnetizacije, i uz pokratu $y = g_J\mu_B Jx$ slijedi:

$$M = M_s B_J(y), \quad B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right). \quad (\text{VII.5.27})$$

$B_J(y)$ se naziva Brillouinovom funkcijom. U limesu kada $J \rightarrow \infty$ poprima izraz Langevinove funkcije kao što je i očekivano, a za $J = 1/2$ iznosi $B_{1/2}(y) = \tanh(y)$. Na slici ispod prikazane su Brillouinove funkcije za razne vrijednosti J . Važno je naglasiti da za $y \ll 1$ opet dobivamo Curiev zakon:

$$\chi_m = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B T}, \quad \mu_{eff} = g_J\mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (\text{VII.5.28})$$



Slika VII.5.25: Brillouinove funkcije za razne J .

6. Magnetizam interagirajućih iona

Dosad smo proučavali magnetska svojstva materijala koja sadrže magnetske ione koji međusobno ne interagiraju. No, često se u sustavu javlja magnetska interakcija između iona. Opis takvog problema je mnogo kompliciraniji. Zamislimo da imamo 3D rešetku od $5 \times 5 \times 5$ iona ukupnog angularnog momenta $J = 2$. Dakle, svaki ion ima dvije moguće projekcije, a s obzirom da ukupno imamo 125 iona to je 2^{125} stanja, tj. Hamiltonijan u produktnoj bazi je dimenzije 2^{125} . Kako bi odredili magnetizaciju treba dijagonalizirati Hamiltonijan kako bi se odredile svojstvene energije, te onda uvrstile u jednadžbu (VII.5.22). Očito je to nemoguće napraviti u razumnom vremenu ni sa najsnažnijim superračunalima. Problem je dosta numerički jednostavniji ako umjesto mreže interagirajućih iona imamo izolirane klastere, npr. skupine od 2, 3, 4 iona koji međusobno interagiraju, ali skupine ne osjećaju ili jako slabo osjećaju utjecaj drugih skupina. Tada je dimenzija Hamiltonijana prihvatljivo mala i moguće je numerički odrediti svojstvene energije i njihove derivacije po H , pa iz toga magnetizaciju, odnosno susceptibilnost. Ipak, čak i za magnetske mreže možemo postaviti razuman model koji dovoljno dobro

opisuje njihovo ponašanje kada smo daleko od faznog prijelaza, tj. kada su korelacije između spinova dovoljno male. Krenimo od Hamiltonijana kojim opisujemo interagirajući sustav:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + g\mu_B \sum_j \hat{S}_j \cdot \mathbf{H}, \quad (\text{VII.6.29})$$

gdje J_{ij} opisuje interakciju između j -tog i i -tog atoma. U većini sustava, ako se interakcija javlja, onda je ograničena na prve susjede. Također pretpostavljamo da je interakcija jednaka za sve interagirajuće parove. Nećemo ići u detalje što se tiče uzroka interakcije, ali bitno je naglasiti da ona može biti feromagnetska ($J > 0$) ili antiferomagnetska ($J < 0$).

Uzmimo opet da je polje u z smjeru, te zamislimo da su interakcije između spinova zapravo interakcije pojedinih spinova sa nekim efektivnim molekularnim poljem kojeg stvaraju svi ostali ioni. Tada možemo pisati:

$$\hat{H} = g\mu_B H \hat{S}_z - zJ \langle S_z \rangle \hat{S}_z, \quad (\text{VII.6.30})$$

gdje je z broj prvih susjeda. Ovo se naziva aproksimacija srednjeg polja (i često se koristi u mnogim fizikalnim problemima kada se korelacije mogu zanemariti). Efektivno, ono što smo napravili je da smo u prvom članu operator \hat{S}_i zamijenili sa njegovom srednjom vrijednošću (tj. srednjom vrijednošću projekcije na z os), i pretpostavili da je srednja vrijednost jednaka za sve ione. Ako moguće projekcije označimo sa M_S onda su svojstvene energije dane sa:

$$E(M_S) = M_S [g\mu_B H - zJ \langle S_z \rangle]. \quad (\text{VII.6.31})$$

Slično kao i kad smo prije tražili srednje vrijednosti, koristimo Boltzmannovu distribuciju:

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{M_S=-S}^S M_S \exp\left(-\frac{E(M_S)}{k_B T}\right)}{\sum_{M_S=-S}^S \exp\left(-\frac{E(M_S)}{k_B T}\right)}. \quad (\text{VII.6.32})$$

Sada uvrštavamo (VII.6.31) u (VII.6.32) te eksponencijalne funkcije razvijamo do prvog reda:

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{M_S=-S}^S M_S \left(1 - M_S \frac{g\mu_B H - zJ \langle S_z \rangle}{k_B T}\right)}{\sum_{M_S=-S}^S \left(1 - M_S \frac{g\mu_B H - zJ \langle S_z \rangle}{k_B T}\right)}. \quad (\text{VII.6.33})$$

Vidimo da se s desne strane javljaju sljedeće sume (do na konstantu) $\sum_{M_S=-S}^S 1$, $\sum_{M_S=-S}^S M_S$ i $\sum_{M_S=-S}^S M_S^2$, koje redom iznose $2S + 1$, 0 i $S(S + 1)(2S + 1)/3$. Uvrštavanjem dobivamo:

$$\langle S_z \rangle = -S(S + 1) \frac{g\mu_B H - zJ \langle S_z \rangle}{3k_B T}. \quad (\text{VII.6.34})$$

Napokon možemo izvući srednju vrijednost projekcije:

$$\langle S_z \rangle = \frac{S(S + 1)g\mu_B H}{zJS(S + 1) - 3k_B T} \quad (\text{VII.6.35})$$

Magnetizacija, odnosno susceptibilnost iznosi:

$$M = -N\mu_B \langle S_z \rangle \Rightarrow \chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S + 1)}{3k_B T - zJS(S + 1)}. \quad (\text{VII.6.36})$$

Susceptibilnost se može napisati kao:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta}, \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S + 1)}{3k_B}, \quad \Theta = \frac{zJS(S + 1)}{3k_B}, \quad (\text{VII.6.37})$$

gdje je C Curieva konstanta, a Θ Weissova temperatura. Ova ovisnost se naziva Curie-Weiss zakon. Primjetimo da je C jednaka umnošku $\chi_m T$ iz (VII.5.28) uz zamjenu $J \rightarrow S$.

Dakle, pojava interakcija u prvom redu mijenja ovisnost uvođenjem Weissove temperature. Očito se javlja divergencija za $T = \Theta$, tj. ovaj model predviđa fazni prijelaz na toj temperaturi, no moramo imati na umu da model ne opisuje dobro uvjete oko faznog prijelaza. Korisnost modela je u opisu visokotemperaturnog područja daleko od prijelaza, gdje je iz eksperimentalnih podataka određivanjem Weissove temperature moguće donijeti neke zaključke o magnetskim interakcijama u proučavanom kristalu.

Korisna literatura na ovu temu je "*Magnetism in condensed matter*, S. Blundell".