

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Астраханский государственный университет»

*кафедра философии*

## **РЕФЕРАТ**

**для сдачи кандидатского экзамена**

**по истории и философии науки**

**на тему: «История развития фундаментальных представлений об  
обменных взаимодействиях в твердых телах»**

**Выполнила:**

Локотош Дарья Евгеньевна,

Аспирант кафедры материаловедения

и технологии сварки

Астрахань – 2019 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. Развитие квантовой механики - предпосылка создания современной теории магнетизма.....	6
2. Общие представления о квантовом обменном взаимодействии.....	8
3. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм .....	9
4. Косвенное обменное взаимодействие и ферримагнетизм .....	16
5. Двойное обменное взаимодействие .....	21
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	23
Список используемой литературы .....	24

## ВВЕДЕНИЕ

История и философия науки представляют собой комплексный взгляд на природу научного знания, развитие которого создавало нашу нынешнюю цивилизацию и оказало огромное влияние на формирование современной культуры [2].

Огромный скачек в теории твердого тела, достигнутый в последние годы, коснулся важного раздела – теории магнитных свойств. Теории магнетизма посвящено огромное количество статей, монографий и учебников. Каждый журнал, посвящённый физике, либо имеющие технический уклон, содержат несколько статей посвященных теории магнитных явлений. Но это не является показателем что уже все изучено в области теории твердого тела. Данное направление бурно развивается, открываются новые материалы и изучаются их свойства. Разработано много теоретических методов исследований, получено колоссальное количество существенных результатов, так же поставлены и ждут своего решения новые проблемы. Для изучения ферро- и антиферромагнетиков используют такие методы как ультразвук, инфракрасное излучение, сверхсильные магнитные поля и сверхнизкие температуры.

Быстро развивающейся областью теоретической физики является изучение явлений в системе большого числа взаимодействующих частиц, как магнетизм и сверхпроводимость. Для решения задач в данной тематике, были разработаны математические методы, которые заимствованные на теории поля [3].

Магнетизм быстро превращается в столь многогранную и сложную область физики, что ни один человек не способен охватить ее в полной мере. Магнетизм можно определить, как некую форму материальных взаимодействий, возникающих между движущимися электрически заряженными частицами. Магнитное поле является важнейшей

характеристикой электромагнитной формой материи. В данный момент известно 14 типов магнитного упорядочения представлены на рисунке 1. Пять из которых являются фундаментальными, которые ассоциируются с понятиями диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм, и связанных с ними девять других, возникающих там, где нет никакого дальнего порядка или проявляющихся только в правильной кристаллической решетке [1].

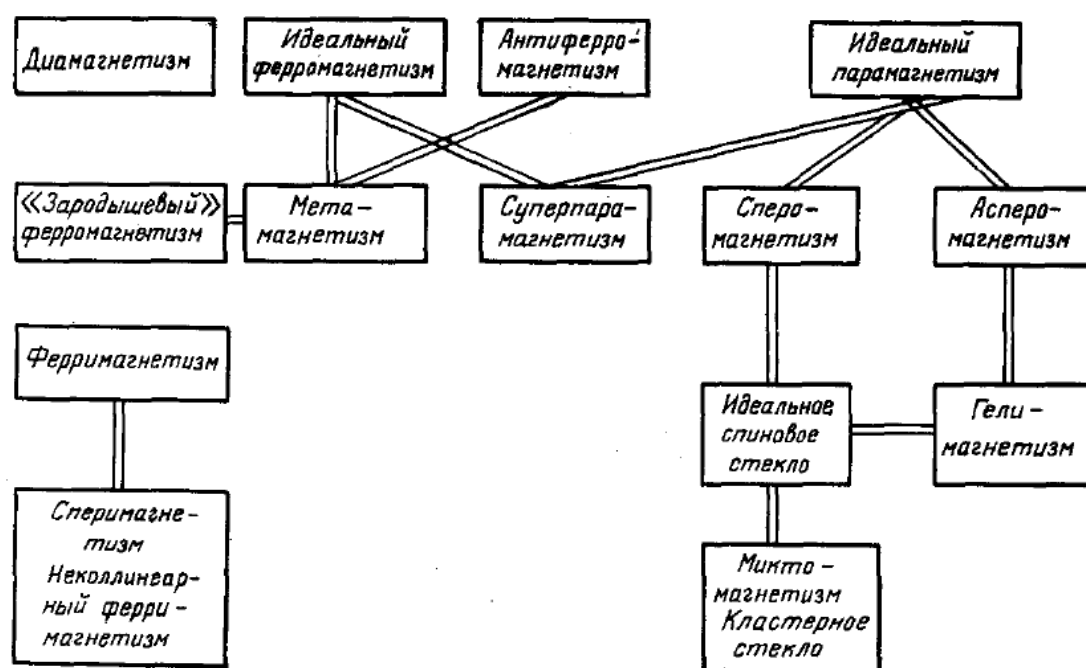


Рисунок 1. Четырнадцать типов магнетизма [1].

Долгое время магнетизм является центральной проблемой физики до открытия квантовой механики в 1926г. адекватная теория была не возможна. Главный успех был достигнут в 1926г, связан с моделью Гейзенберга, основанной на обменном взаимодействии между соседними атомами, и с теорией спиновых волн. Последующие исследования развивались параллельно с теорией нелокализованных электронов или зонной моделью.

Основные положения теории ферро- и антиферромагнетизма были сформулированы в 30-х годах, выяснилось, что главной причиной существования сильного магнетизма есть обменное взаимодействие, обусловленное межэлектронной корреляций, возникающей вследствие

принципа Паули. Знания об энергетической структуре конденсированных тел стали столь полными, что могла быть поставлена и решена задача о связи величин, определяющих магнитные свойства тел с их атомными характеристиками. [3] В дальнейшем выяснилось, что речь идет не о вычислении констант, а о понимании природы обменных сил в веществах с различной атомной структурой.

## **1. Развитие квантовой механики - предпосылка создания современной теории магнетизма**

В период 1913 - 1925 гг. царствовала «старая квантовая теория». Бор проквантовал атом Резерфорда, и структура вещества стала более понятной. Пространственное квантование можно было истолковать на основе старой квантовой теории и эксперимент Штерна и Герлаха позволил определить квантовые значения механического момента и магнитные моменты атомов и молекул. В эксперименте атомный пучок пропускали через неоднородное магнитное поле, после чего он распадался на дискретное число расходящихся пучков. В 1911 г. было сделано предположение, что все элементарные магнитные моменты должны быть кратными числу, позднее их называли магнетонами Вейсса. Хотя и неправильное это предположение было снова выдвинуто Паули в 1920г., на сей раз единица магнитного момента получила физическое истолкование в терминах атома Бора, причем новая единица оказалась почти в пять раз больше и была названа магнетоном Бора.

В 1921 г. Комптон предложил, что электрон обладает внутренним механическим моментом и соответствующим магнитным моментом, помимо обычного орбитального момента и соответствующего ему магнитного.

В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек показали, что имеющиеся доказательства, вне всякого сомнения, подтверждают существование спина электрона равного  $\hbar/2$ .

В 1923 г. де-Бройль впервые высказал мысль о существовании волновой механики, а в 1926 г. в его собственной работе и, особенно в работе Шредингера это вылилось в форму волнового уравнения. Тем временем в совместной работе Гейзенберга и Крамерса по квантовой теории дисперсии, в которой поле излучения рассматривается как «виртуальный оркестр» гармонических осцилляторов, была показана мощь коммутативной матричной механики.

В 1926 году Шредингером было выведено стационарное уравнение, которое стало основой для множества последующих работ в области физики твердого тела и квантовой статистической механики во всех тех случаях, когда рассматривается только состояние равновесия.

Любая система с помощью излучения или какого-либо другого способа всегда приходит в наинизшее, или основное состояние, с собственным значением энергии, равным  $E_0$ . Однако в тех случаях, когда существенны термодинамические флуктуации, соответствующий баланс между максимизацией энтропии (т. е. логарифма вероятности) и минимизацией энергии достигается путем минимизации их сочетания — *свободной энергии*. С самого начала первостепенное значение получила важная связь квантовой теории со статистической механикой: во введении квантования света и тепла Планком в 1900 г., в теории излучения Эйнштейна (1907), в применении ее Дебаем к теории удельной теплоемкости твердых тел (1912) и наиболее четко в новой квантовой механике.

В 1927 г. Паули изобрел матрицы для спинов, в следующем году Гейзенберг и (почти одновременно) Дирак ввели *обменные силы* — таинственную комбинацию принципа запрета Паули и перекрытия электронных волновых функций. Это позволило Гейзенбергу объяснить ферромагнетизм. Квантово-механическое объяснение ферромагнетизма и несколько раньше было дано Я.И. Френкелем. Следующим шагом в развитии науки было рассмотрение самих волновых функций как операторов поля, т.е. *вторичное квантование*. Значение этого шага было понято не сразу.

Теория поля Иордана — Вигнера позволила исключить еще одно белое пятно из теории — существование состояний с отрицательной энергией. Было просто постулировано, что отрицательные состояния заполнены, а в 1932 г. Андерсон открыл позитрон, что было поразительным подтверждением существования загадочных *дырок* в дираковском море отрицательных энергий.

Наряду с этими фундаментальными исследованиями, Хартри, Фок, Гайтлер, Лондон и многие другие выполнили расчеты для электронов, атомов и молекул, которые были прямым применением новой квантовой теории электрона. В 1929 г. Слэтер показал, что детерминант, составленный из отдельных электронных волновых функций, зависящих от пространственных и спиновых переменных, можно использовать как многоэлектронную волновую функцию, удобную для вариационных расчетов в задачах поэлектронной структуре атомов и молекул.

Гейзенберг, Дирак, Ван-Флек, Френкель, Слэтер и многие другие внесли свой вклад в понятие обмена и создали формализм для работы с операторами. Таким образом, не пытаясь более перечислять отдельных исследователей, мы можем заметить, что к 1930 г., после четырех лет наиболее волнующих и ярких открытий в истории теоретической физики, была заложена основа временной электронной теории вещества, после чего началась эпоха консолидации и вычислений, которая продолжается и до сего времени.

## **2. Общие представления о квантовом обменном взаимодействии**

Одновременно Дирак и Гейзенберг независимо друг от друга открыли обменное взаимодействие (ОВ). Данный эффект казался таинственным, так как не имеет классического аналога. Важно, что методы классической механики не позволяют найти объяснение магнетизму. Ферромагнетизм не существует в классическом пределе при  $\hbar \rightarrow 0$  таков один из результатов квантовой механики - провозглашение «обмена». [3]

В общих чертах обменное взаимодействие было объяснено следующим образом. По принципу запрета Паули электроны с параллельными спинами раздвинуты в пространстве и, таким образом, уменьшается энергия их кулоновского отталкивания. Разница энергий между конфигурациями с параллельными и антипараллельными спинами и есть энергия обменного



взаимодействия, приводящего, однако, к ферромагнетизму лишь в исключительных обстоятельствах. Происходит это потому, что возрастание кинетической энергии, связанное с параллельностью спинов, перевешивает благоприятно понижение потенциальной энергии, как, например, в случае атома гелия или в молекуле водорода.

В таких редких случаях, как, скажем, металлическое железо, большое число параллельных спинов дает ферромагнетизм, ибо увеличение кинетической энергии не столь велико, как в других металлах, а уменьшение потенциальной энергии значительно.

Френкель и Гейзенберг использовали идею о движении электронов в молекуле водорода, решенную в 1927 г. Гайтлером и Лондоном с ее помощью объяснили явление ферромагнетизма.

Второй метод описания молекулы водорода  $H_2$  был предложен в работе Хунда и Мюлликена и известен как метод молекулярных орбиталей ( $M-O$ ). В этом методе одноэлектронные функции выбираются таким образом, чтоб они являлись собственными функциями некой операции симметрии, оставляющей неизменным соответствующий гамильтониан нулевого порядка. В этом случае собственные состояния  $H_2^{+1}$  можно выбрать так, чтобы они молекулярными орбиталями. Они распадаются на два класса: четный и нечетный. Дальнейшее усовершенствование заключается в том, что для одноэлектронных функций берутся решения уравнения Шредингера с гамильтонианом, в котором ионные потенциалы экранирования самосогласующимся образом.

### **3. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм**

Первая количественная теория ферромагнетизма была разработана французским физиком П. Вейссом (1865—1940) в 1907 году. Однако, как отмечается в [6], сходные идеи высказывались русским физиком Б.Л. Розингом еще в 1892 г.

Под сильным взаимодействием атомов друг с другом мы понимаем такое взаимодействие, при котором энергия взаимодействия электрона данного атома с электронами соседних атомов  $W_m$  больше, чем энергия взаимодействия электронов внутри данного атома  $W_n$ , или равна ей, т. е. когда  $W_m \geq W_n$ . Первоначально пытались представить это взаимодействие электронов данного атома с окружающими электронами как некоторое квазимагнитное «молекулярное» поле, действующее на электрон данного атома [11].

Эта гипотеза послужила фундаментом для теории П. Вейсса, которая в общих чертах позволила описать основные факты ферромагнетизма. Следует отметить, что теория Вейсса оставляла открытым вопрос об истинной природе молекулярного поля, но предполагала возможность существования и положительного и отрицательного «молекулярного» поля, и, таким образом, заранее предусматривала возможность, как ферромагнетизма, так и антиферромагнетизма. Но в ту пору антиферромагнитные явления еще не были даже обнаружены. Лишь много позднее, когда был накоплен некоторый экспериментальный материал по антиферромагнетизму, особенно в связи с практическим использованием ферритов, Неэлем была развита теория Вейсса и в этом направлении. Таким образом, схема Вейсса — Неэля есть одно целое — это первый доквантовый этап развития теории ферро- и антиферромагнетизма. Теория Вейсса объясняет основные факты из области ферромагнетизма: спонтанную намагниченность, существование температуры Кюри, закон Кюри — Вейсса.

Следующим этапом является внесение некоторых элементов квантовой теории (пространственное квантование) в схему Вейсса—Неэля, что наиболее полно было сделано Д.А. Рожанским для ферромагнетизма и самим Неэлем — для антиферромагнетизма. Дальнейший этап развития теории представляет собою общий расчет молекулярного поля с помощью квантовой механики. Эту задачу впервые решили Я.И. Френкель и, независимо от него, Гейзенберг.

В схеме Френкеля—Гейзенберга была выяснена электрическая природа межэлектронного, так называемого «обменного» взаимодействия, ответственного за явления ферромагнетизма и антиферромагнетизма, однако взаимодействие это рассматривалось как некоторое эффективное магнитное «поле». Вычисление энергетического спектра заменялось в этой схеме вычислением среднего значения энергии.

Теория Френкеля — Гейзенберга фактически относилась лишь к диэлектрикам, так как она ни в какой мере не учитывала наличия электронов проводимости.

Было предпринято немало попыток учесть влияние электропроводности при сильном взаимодействии, но в строгом виде эта задача была разрешена впервые С.В. Вонсовским и его школой.

Сильно взаимодействующие электроны в пределах многоатомной системы сливаются в единый многоэлектронный коллектив, то сильное взаимодействие электронов неизбежно связано с непрерывно происходящим между атомами обменом ими. В силу этого обстоятельства энергия  $W_m$  электрического квантового взаимодействия, связанная с ориентацией электронных спинов, носит в квантовой механике название «обменной энергии» взаимодействия, или «энергии обмена».

Следует различать два вида сильного взаимодействия электронов: а) ферромагнитное и б) антиферромагнитное.

При отрицательном знаке обменной энергии соседние спины должны устанавливаться антипараллельно такое состояние называется антиферромагнитным.

В случае ферромагнитного взаимодействия минимум свободной энергии кристалла соответствует полному взаимному параллелизму всех моментов, так что если энергия взаимодействия  $W_m > kT$ , то даже в отсутствии внешнего поля тело обладает результирующим, отличным от нуля, магнитным

моментом — «самопроизвольной намагниченностью». При абсолютном нуле все элементарные магнитики ориентированы параллельно друг другу.

В случае антиферромагнитного взаимодействия минимум свободной энергии кристалла соответствует взаимной антипараллельной ориентации, так что либо каждый магнитный момент  $p$ , в отсутствии внешнего поля ориентирован антипараллельно всем своим ближайшим соседям, либо одна группа магнитиков ориентирована антипараллельно другой. В результате этого при  $W_m > kT$  результирующий магнитный момент тела должен быть минимальным или равным нулю.

Возможны и такие кристаллы, в которых одни электроны связаны между собою «ферромагнитным» взаимодействием, а другие — «антиферромагнитным» в зависимости от их природы (в соединениях или сплавах) и от их расположения в кристаллической решетке. Таким образом, возможно одновременное сосуществование ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействия в одном и том же теле, причем такое одновременное сосуществование обеих противоположностей, повидимому, встречается довольно часто.

Итак, явления ферромагнетизма и антиферромагнетизма могут происходить в интервале температур от абсолютного нуля вплоть до некоторой температуры в (точки Кюри), при связи в многоэлектронном коллективе нарушается.

Если бы взаимодействие между магнитиками ограничивалось одним «обменным» действием, то в случае ферромагнетизма кристалл любых размеров был бы всегда самопроизвольно намагничен, причем степень параллелизма убывала бы с повышением температуры и приближением ее к точке Кюри. Наличие магнитного взаимодействия, притом в условиях кристаллической анизотропии, приводит к тому, что весь кристалл разбивается на отдельные области, внутри которых господствует соответствующая данной температуре, созданная "обменным"

взаимодействием самопроизвольная намагниченность, но ориентация областей по отношению друг к другу определяется их взаимной энергией. Вследствие этого дробления на области результирующий момент кристалла в целом (в отсутствии внешнего поля) может оказаться равным нулю, несмотря на отличный от нуля результирующий момент каждой области в отдельности. Дробление кристалла на самопроизвольно намагниченные области зависит от его размеров. В очень малых кристалликах дробление не происходит вовсе; в данном случае минимум свободной энергии соответствует однородной намагниченности всего кристаллика.

Последовательная многоэлектронная теория намагниченности чистого металлического кристалла при наличии ферромагнитного взаимодействия была впервые разработана С.В. Вонсовским и недавно уточнена С.В. Вонсовским и К.Б. Власовым на основе модели двух групп взаимодействующих электронов (внешних  $s$ -электронов и внутренних  $d$ -электронов), строго обоснованной С.В. Вонсовским и Е.А. Туровым. Предполагается, что между  $d$ -электронами имеется сильное взаимодействие, а между  $s$ -электронами и  $d$ -электронами взаимодействие слабое, причем  $s$ -электроны в ферромагнитном металле образуют газ свободных электронов.

В работе С.В. Вонсовского и К.Б. Власова впервые делается попытка более строгого рассмотрения многоэлектронной теории бинарных металлических сплавов с учетом двух групп взаимодействующих  $s$ - и  $d$ -электронов и при наличии  $a$ - и  $b$ -компонентов сплава, вычисляется намагниченность насыщения для неупорядоченных и упорядоченных сплавов.

В 1927 французский физик Л. Бриллюэн с квантовых позиций объяснил теорию парамагнетизма Ланжевена, введя туда пространственное квантование.

В дальнейшем функция Бриллюэна обсуждалась Ван-Флеком в его фундаментальной книге «Electric and Magnetic Susceptibilities» (1931).

В течение долгого времени основным направлением в исследовании

магнитных свойств малых частиц была их парамагнитная восприимчивость, информация о ней давала возможность судить о статистике уровней в малых частицах [11].

В 1933 г. Л.Д. Ландау впервые создал теорию антиферромагнетизма на примере слоистых структур типа галоидных солей железа. Предполагая отрицательное обменное взаимодействие между электронами в соседних слоях, он на основании термодинамического рассмотрения показал, что в этих веществах спины электронов из соседних слоев устанавливаются антипараллельно. Почти одновременно Неелем было высказано предположение о антипараллельном расположении соседних спинов в кубических антиферромагнитных окислах. Теория Нееля является обобщением формальной теории Вейсса для сложной решетки. Он предложил рассматривать решетку антиферромагнетика как две вставленные друг в друга подрешетки, внутри которых спины параллельны, но по отношению к друг другу направления спинов в подрешетках антипараллельны. Это проиллюстрировано на рисунке 2, на котором показана магнитная структура  $MnO$ . Из рисунка 2 видно ионы марганца с противоположными направлениями спинов образуют две вставленные друг в друга кубические решетки.

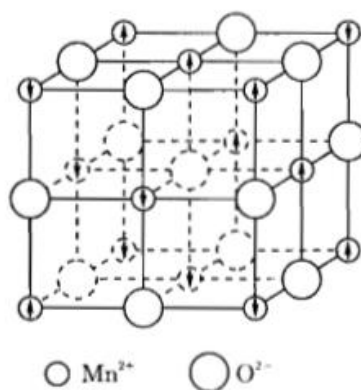


Рисунок 2. Магнитная структура  $MnO$

Высказанное Неелем предположение о наличии в антиферромагнетиках упорядоченного состояния с антипараллельным расположением спинов трудно подтвердить экспериментально до приложения к исследованию этого вопроса дифракции нейтронов.

Рассмотрим теперь теорию антиферромагнетизма. В простейшем случае антиферромагнетизм возникает тогда, когда обменный интеграл отрицателен для любой пары электронных спинов в соседних атомах. Минимум свободной энергии обменного взаимодействия соответствует при этом условию такой взаимной ориентации, при которой каждый спин окружен спинами, ориентированными антипараллельно по отношению к нему. Каждый спин, нарушающий эту систему ориентировки, увеличивает свободную энергию кристалла.

Вещества с чистым антиферромагнетизмом относятся к категории слабомагнитных тел.

Если явление ферромагнетизма приводит к повышению восприимчивости по сравнению с парамагнетиками, то очевидно в антиферромагнитном состоянии восприимчивость должна быть меньше чем в парамагнитном.

Весьма важным вопросом в теории антиферромагнетизма является то обстоятельство, что антиферромагнитное обменное взаимодействие между элементарными магнитиками в большинстве случаев наблюдается в таких кристаллических веществах (окислах, сульфидах, флюоридах, хлоридах и т. д.), где непосредственное соприкосновение между взаимодействующими элементарными магнитиками исключено, так как в промежутке между соответствующими катионами расположены лишённые магнитного момента анионы  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  и т.д. Таким образом, в этих веществах должен происходить косвенный обмен электронами, при котором магнитные катионы обмениваются электронами через посредство аниона, в отличие от обычного, т. е. «непосредственного обмена» или просто «обмена».

Теорию «косвенного обмена» развили Крамерес и Андерсон. Она может быть наглядно иллюстрирована в такой схеме. Пусть имеются два катиона, каждый из которых имеет один  $d$ -электрон, так что каждый атом обладает спиновым магнитным моментом, равным единице. Между этими катионами

расположен анион с двумя  $p$ -электронами; они находятся «на одной орбите» и поэтому спины взаимно антипараллельны. Благодаря взаимодействию между одним из обоих катионов с анионом один из  $p$ -электронов аниона переходит в возбужденное  $d'$ -состояние на данном катионе. На возбужденном катионе возникает сильное  $d = d'$ -взаимодействие, зависящее от ориентации спинов обоих электронов. Именно это взаимодействие через возбужденное состояние промежуточного иона и обуславливает косвенный обмен. Следовательно, косвенный обмен зависит от вероятности возникновения возбужденного состояния всей системы, при котором один из электронов «перескакивает» с аниона на катион. В дальнейшем оставшейся на анионе неспаренный спин  $p$ -электрона взаимодействует с  $d$ -электроном второго катиона. Это последнее взаимодействие и обуславливает взаимно антипараллельную ориентацию с  $d$ -электронов обоих катионов. Расчеты приводят к выводу, что для антиферромагнитного взаимодействия крайне важен косвенный обмен электронами через посредство промежуточного атома.

#### **4. Косвенное обменное взаимодействие и ферримагнетизм**

Антиферромагнитное упорядочение моментов характеризуется тем, что соседние спины в магнетике направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга. Из-за такой компенсации спонтанная намагниченность в данном случае не возникает и сильного магнетизма не наблюдается. Поэтому с точки зрения классификации антиферромагнетики относятся к слабым магнетикам, а их восприимчивость по величине такого же порядка, что и у парамагнетиков. Но при этом (в отличие от парамагнетика) спины в антиферромагнетике ориентированы антипараллельно за счет сильного взаимодействия, вследствие чего вплоть до весьма высоких температур сохраняется такое их регулярное расположение. При подобном упорядочении сильное взаимодействие между спинами препятствует их



ориентации вдоль приложенного внешнего магнитного поля, и потому соответствующая восприимчивость может оказаться даже меньше, чем у обычного парамагнетика. По мере повышения температуры упорядочение спинов постепенно нарушается и (в противоположность парамагнетику) восприимчивость возрастает. Выше некоторой температуры упорядочение спинов исчезает и устанавливается полный беспорядок, поэтому при дальнейшем росте температуры, так же как и у парамагнетика, восприимчивость начинает убывать. Таким образом, при определенной температуре восприимчивость проходит через острый максимум, что и является характерным признаком антиферромагнетизма. Эту температуру называют точкой Нееля.

Прямое подтверждение наличия указанной антиферромагнитной структуры у реального вещества впервые было получено в экспериментах по дифракции нейтронов, выполненных на  $MnO$  Шаллом и Смартом. В этом соединении ионы  $Mn$  образуют гранецентрированную решетку (рис. 2), в которой кислород занимает промежуточные положения — посередине между каждой парой соседних ионов  $Mn$ . Если на такой кристалл падает пучок нейтронов, поляризованных в некотором направлении (например, «+»), то он будет рассеиваться на магнитных моментах ионов  $Mn$ , причем фаза рассеянной волны зависит от направления этих моментов. Если спины направлены так, как показано на рис. 2, то интенсивность рассеяния от атомных плоскостей, содержащих положительно ориентированные спины, будет отличаться от интенсивности рассеяния от плоскостей, содержащих отрицательно ориентированные спины, вследствие чего можно ожидать появления конечной интенсивности дифракционных пиков под теми углами дифракции, под которыми они обычно не наблюдаются. Спиновая конфигурация, изображенная на рис. 2, идентифицирована на основании анализа магнитных сверхструктурных пиков нейтронографических исследований.

В рассматриваемой структуре на пути прямого обменного взаимодействия между магнитными ионами лежат немагнитные анионы  $O^{2-}$ , поэтому взаимодействие более слабое. Как видно из рис. 2, спины ионов  $Mn^{2+}$ , находящихся по обе стороны от аниона  $O^{2-}$ , направлены противоположно друг другу. Осуществляемый таким образом обмен между соседними магнитными ионами через промежуточный ион  $O^{2-}$  носит название косвенного. Общее представление о таком обмене ввел Крамерс, а затем детально разработал Андерсон. Существенным моментом в этой модели является то, что орбита электрона в ионе  $O^{2-}$ , имеющем электронную конфигурацию  $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^6$ , вытянута к находящимся по обе стороны от него магнитным ионам  $M_1$  и  $M_2$ , как показано на рис. 3. Один из электронов на такой  $p$ -орбите имеет возможность при возбуждении перейти на соседний магнитный ион (например  $M_1$ ) и попасть на его  $3d$ -орбиту. При этом необходимо, чтобы расположение спинов в магнитном ионе удовлетворяло правилу Хунда; поэтому, когда число  $3d$ -электронов в ионе больше пяти (т. е. больше половины возможного числа для этой орбиты), спин перешедшего электрона должен быть антипараллелен полному спину иона. В то же время спин оставшегося на  $p$ -орбите неспаренного электрона в силу принципа Паули будет противоположен спину перешедшего электрона. Оставшийся на орбите электрон вступает в обменное взаимодействие с другим магнитным ионом  $M_2$  и ориентирует его спин в противоположном направлении, в результате чего спины ионов  $M_1$  и  $M_2$  оказываются антипараллельными. Из описанного выше механизма следует, что, когда число электронов в магнитном ионе меньше половины возможного числа для этой орбиты, взаимодействие должно быть положительным и обуславливать параллельную ориентацию моментов  $M_1$  и  $M_2$ . Однако в действительности это не всегда выполняется. Так, возможен механизм, при котором два электрона на  $p$ -орбите возбуждаются каждым из ионов  $M_1$  и  $M_2$ , и тогда обменная связь между последними обязательно становится отрицательной. (Но если на одном ионе,  $M_1$  или  $M_2$ , число электронов больше

половины, а на другом меньше, то обменное взаимодействие оказывается положительным.) В случае указанного механизма обменное взаимодействие наиболее интенсивно при угле связи  $M_1-O-M_2$ , равном  $180^\circ$ , а при  $90^\circ$  оно имеет тенденцию стать положительным.

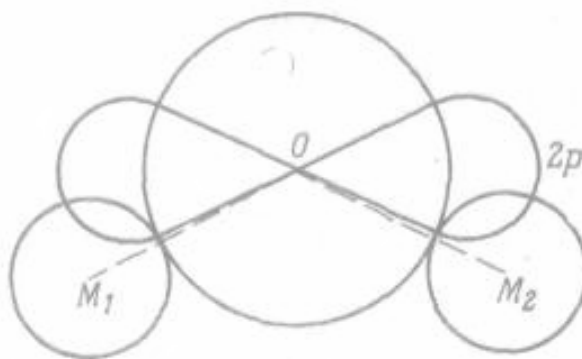


Рис. 3. Косвенное обменное взаимодействие между магнитными атомами  $M_1$  и  $M_2$  через  $p$ -орбиту иона кислорода  $O^{2-}$ .

Такое взаимодействие эффективно также и тогда, когда место  $O^{2-}$  занимают другие анионы:  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ . При этом экспериментально показано, что положительное обменное взаимодействие в ортогональной конфигурации возрастает в ряду элементов  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ .

Спиновую структуру антиферромагнетиков впервые теоретически рассмотрел Ван Флек, а затем Неель и более детально Андерсон. Допустим, что в кристаллической решетке после установления антиферромагнитного порядка узлы А имеют положительные спины, а узлы В — отрицательные. Можно ожидать, что спины в узлах А обменно связаны не только спинами в узлах В, но одновременно участвуют в обмене и со спинами других узлов А.

В антиферромагнетиках подрешёточные намагниченности обычно равны по абсолютной величине и противоположны по направлению, вследствие чего они взаимно компенсируются и не могут привести, а большей намагниченности. Однако в некоторых магнетиках магнитные атомы, занимающие узлы А и В решетки, отличаются по виду или количеству (рис. 4), поэтому намагниченности в узлах А и В антипараллельны, образуются

макроскопическая разностная спонтанная намагниченность. Такое упорядочение моментов впервые теоретически исследовал Неель и называют ферримагнитным.

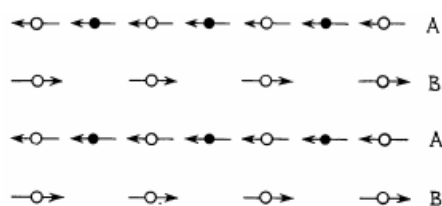


Рис. 4. Ферримагнитная спиновая структура [11].

Наиболее примечательная особенность ферримагнетизма заключается в том, что зависимости спонтанной намагниченности от температуры могут иметь самый различный вид, определяемый возможными комбинациями параметров [11].

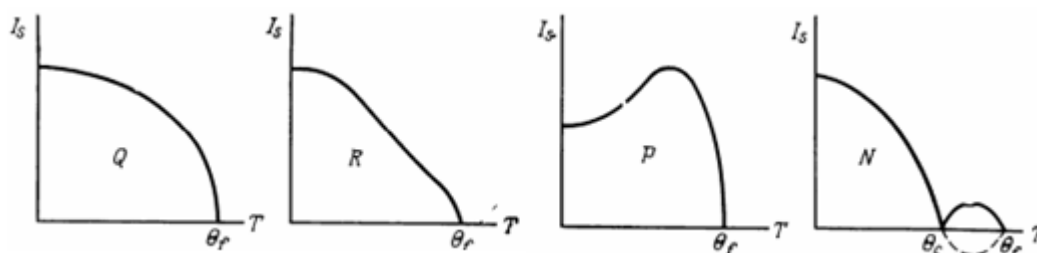


Рис 5. Различные зависимости спонтанной намагниченности от температуры для ферримагнетика [11].

На рисунке 5 показаны возможные формы кривых, характерные для ферримагнетизма. Особенность ферримагнетизма, наблюдаемая на этих кривых, заключается в том, что при повышении температуры может произойти изменение знака намагниченности  $I_s$ .

После разработки теории Нееля температурные кривые такого рода наблюдал Гортер на *Li-Cr*-феррите. В данном феррите точку компенсации, в которой происходит изменение знака  $I_s$ , можно варьировать в диапазоне от комнатной температуры до  $100^\circ\text{C}$ , что позволяет наблюдать явление, подвешенный над постоянным магнитом брусок феррита при нагревании через некоторое время начинает поворачиваться [11].

## 5. Двойное обменное взаимодействие

ДВОЙНОЕ ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (двойной обмен), вид косвенного обменного взаимодействия в магнетиках с локализованными спинами электронов ионного остова и подвижными электронами внешних оболочек атомов. Термин «двойное обменное взаимодействие» введён американским физиком К. Зинером (1951) для объяснения природы ферромагнитного состояния в манганитах (сложных оксидах, содержащих трёх и четырёхвалентный марганец), обладающих металлической проводимостью. Согласно Хунда правилу, энергетически наиболее выгодным является состояние атома с максимальным спином, в результате чего спин подвижного электрона в атоме оказывается параллельным спину ионного остова. Благодаря сохранению направления спина электрона при его переходах с одного узла кристаллической решётки на другой, выигрыш в кинетической энергии подвижных электронов достигается при одинаковой ориентации локализованных спинов, т. е. движение электронов обычно способствует ферромагнетизму. Понятие двойного обменного взаимодействия широко используется при анализе магнитных свойств и явлений переноса в различных магнитных материалах [4,5].

При двойном обмене (рис. 4) имеет место непрерывное чередование конфигураций вида  $Mn_1^{3+} - O^{2-} - Mn_2^{4+} \leftrightarrow Mn_1^{4+} - O^{2-} - Mn_2^{3+}$ , эквивалентных друг другу, поскольку «лишний» электрон с равной вероятностью может быть приписан любому из ионов  $Mn_1$ ,  $Mn_2$  и основное состояние системы вырождено [8]. Постоянный перенос электрона от одного катиона к другому происходит в результате двух процессов: передачи  $p$ -электрона от кислорода катиону с недостающим электроном и перескока  $d$ -электрона второго катиона на его место. Образование такой сильной резонансной связи приводит к понижению энергии, которое зависит от взаимной ориентации спинов ионов  $Mn_1$ ,  $Mn_2$  (пропорционально  $\cos(\theta/2)$ , где  $\theta$  – угол между направлениями спинов) [8,9]. В силу существования сильного обменного взаимодействия

между  $e_g$  - электроном и тремя электронами на  $t_{2g}$  - уровне, все электроны стремятся ориентироваться параллельно (первое правило Хунда); поэтому  $e_g$  - электрону перепрыгивать на соседний ион с антипараллельной ориентацией  $t_{2g}$  - спинов энергетически невыгодно [9].

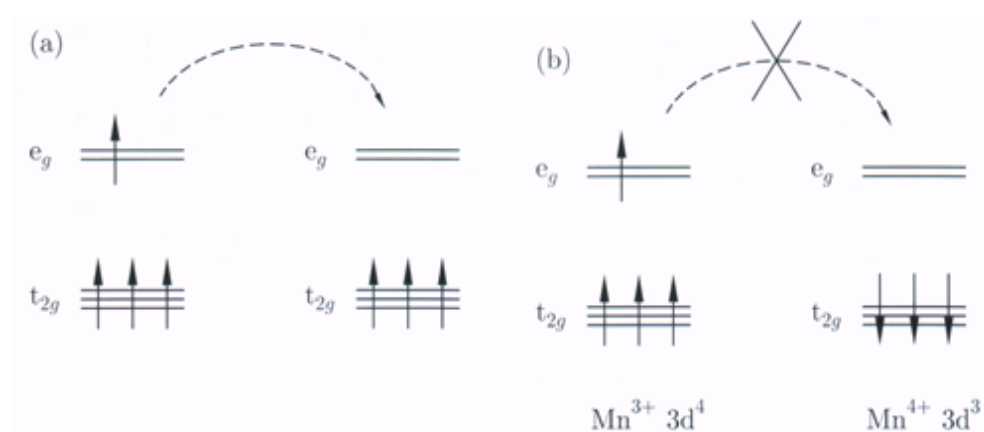


Рис. 6 – Энергетические уровни и схема переноса электронов между разновалентными ионами марганца [9]

В процессе переноса спин не может менять своего направления, а кинетическая энергия сохраняется, система упорядочивается ферромагнитно, при этом обеспечивается возможность переноса электронов по кристаллу (рис. 6), и материал обладает металлической проводимостью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной задачей истории философии науки – это создание целостного образа реальной науки, установление её сущности, структуры, возможностей и общих закономерностей развития [2].

Человек всегда стремится заглянуть в будущее для того, чтобы разобраться в своем сегодняшнем и лучше понять свое вчерашнее [2].

Учение о развития фундаментальных представлений об обменных взаимодействиях в твердых телах имеет длительную историю, полную интересных событий и фактов. В дальнейшем анализ позволяет проследить эволюцию основополагающих идей и теорий обменного взаимодействия.

В 1932 г. Неель выдвинул идею антиферромагнетизма для объяснения не зависящей от температуры парамагнитной восприимчивости таких металлов как хром и марганец, - восприимчивости слишком большой, чтобы ее можно было объяснить с помощью теории Паули. Он выдвинул идею о двух компенсирующих друг друга подрешетках, связанных отрицательным обменным взаимодействием.

Обстоятельством для косвенного обменного взаимодействия является не столько факт близкого соседства двух катионов с анионом, сколько характер их взаимного расположения. Если ближайшие ионы металла и находящийся между ними анион были расположены не на одной прямой то косвенный обмен не может осуществляться. Напротив два более удаленных друг от друга иона металла осуществляют косвенное обменное взаимодействие через посредство промежуточного аниона, если только все эти три иона расположены на одной прямой.

## Список используемой литературы

1. К.М. Хёрд, многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах, УФН, 142, 2. с.331-335
2. Л.В.Баева, П.Л.Карабущенко, А.П.Романова. Философия науки. – А.: Астраханский государственный университет, 2006. - 177с.
3. Д. Маттис. Теория магнетизма, «МИР», Москва 1967, с.54-56
4. Лит.: Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metalls // Physical Review. 1951. Vol. 82. № 3; Изюмов Ю. А., Скрыбин Ю. Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. Вып. 2.
5. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, “Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах”, УФН, 171:6 (2001), 577–596; Phys. Usp., 44:6 (2001), 553–570
6. Е.С.Боровик, В.В.Еременко, А.С.Мильнер. Лекции по магнетизму. – М.: Физматлит, 2005. - 512с.
7. А.Кастлер. Жизнь и творчество Леона Бриллюэна. //УФН, 106, 1972. 101-118 с.
8. С.Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. - М.: Мир, 1976. - Т.1. - 355 с.
9. S.Blundell. Magnetism in condensed Matter. - Oxford: Oxford University Press, 2003. - 238 Pp.
- 10.Я.Г. Дорфман. Магнитные свойства и строение вещества, Издание 2-е, исправленное. - Москва : URSS : Издательство ЛКИ, 2010. - 376 с.
11. С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма Магнитные свойства вещества. М.: Мир, 1983. - 304 с.