

## 5 Magnetyczne własności atomów

Własności magnetyczne materiałów określone są przez związek magnetyzacji  $\vec{M}$  danego materiału z przyłożonym z zewnątrz natężeniem pola magnetycznego  $\vec{H}$ . W układzie SI jest

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}},$$

$$B = \mu_0(1 + \chi)H, \quad \text{czyli} \quad M = \chi H. \quad (\text{układ SI})$$

$\chi$  – podatność magnetyczna,

$\vec{H}$  – natężenie pola magnetycznego,

$\vec{B}$  – indukcja pola magnetycznego,

$\vec{M}$  – magnetyzacja  $\equiv$  moment magnetyczny na jednostkę objętości.

W tej definicji  $\chi$  jest bezwymiarowe. Czasem definiuje się  $\chi = dM/dH$ , co ma znaczenie gdy  $M(H)$  nie jest liniowe i wtedy  $\chi = \chi(H)$ . Podatność  $\chi$  może być też definiowana jako moment magnetyczny układu (na 1 gram, 1 mol, 1 atom, 1 spin) dzielony przez  $H$ . Podawane wtedy  $\chi$  ma odpowiednie jednostki.

W magnetyzmie często używany jest układ jednostek cgs. W tym układzie nie ma  $\mu_0$  i związek między polami ma postać

$$B = H + 4\pi M. \quad (\text{układ cgs})$$

Podatność podawana jest zwykle w  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Bezwymiarowa podatność (na jednostkę objętości) w obu układach różni się o czynnik  $4\pi$

$$\chi^{SI} = 4\pi\chi^{cgs}.$$

### 5.1 Kwantowe pochodzenie magnetyzmu atomów

Hamiltonian elektronu w polu magnetycznym ma postać

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\vec{p} + e\vec{A})^2 + g_e\mu_B\vec{s} \cdot \vec{B}, \quad (101)$$

gdzie  $\vec{A}$  – potencjał pola magnetycznego. Na przykład

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$$

daje pole jednorodne  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = \vec{B}$  oraz dodatkowo spełnia  $\text{div}\vec{A} = 0$ .

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + \frac{e}{2m}\vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) + \frac{e^2}{2m} \frac{1}{4}(\vec{B} \times \vec{r})^2 + g_e\mu_B\vec{s} \cdot \vec{B}.$$

Drugi składnik można przekształcić, korzystając najpierw z własności iloczynu mieszanego, a następnie z faktu kwantowania wartości własnych operatora momentu pędu  $\vec{r} \times \vec{p}$  dla elektronów w atomie:

$$\frac{e}{2m} \vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot \hbar \vec{l} = \mu_B \vec{l} \cdot \vec{B}$$

$\hbar \vec{l}$  – kwantowy moment pędu (moment orbitalny),

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \text{ jest magnetonem Bohra.}$$

Ostatecznie hamiltonian oddziaływania pojedynczego elektronu w atomie z polem magnetycznym ma postać

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \mu_B \vec{l} \cdot \vec{B} + g_e \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{2m} \frac{1}{4} (\vec{B} \times \vec{r})^2 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \mathcal{H}^{magn}. \quad (102)$$

Drugi i trzeci składnik będą odpowiedzialne za paramagnetyzm, a ostatni za diamagnetyzm.

Żeby zastosować to do elektronów w atomie trzeba posumować po wszystkich elektronach w atomie, i dodać oddziaływanie z jądrem i między elektronami. Żeby zastosować to w kryształach, to trzeba jeszcze dołożyć potencjał periodyczny. Składniki zawierające  $B$  z równania (102) są małą poprawką w porównaniu do oddziaływań kolumbowskiach i dlatego uwzględniane są jako poprawka. W rachunku zaburzeń poprawka energii  $\langle \alpha | H^{magn} | \alpha \rangle$  w stanie  $|\alpha\rangle$ .

## 5.2 Diamagnetyzm

Wartość średnia energii dla elektronu w stanie  $|\alpha\rangle$  związana z ostatnim składnikiem w hamiltonianie (102) wynosi

$$\mathcal{E} = \frac{e^2}{8m} \langle \alpha | (\vec{B} \times \vec{r})^2 | \alpha \rangle = \frac{e^2 B^2}{8m} \langle \alpha | x^2 + y^2 | \alpha \rangle$$

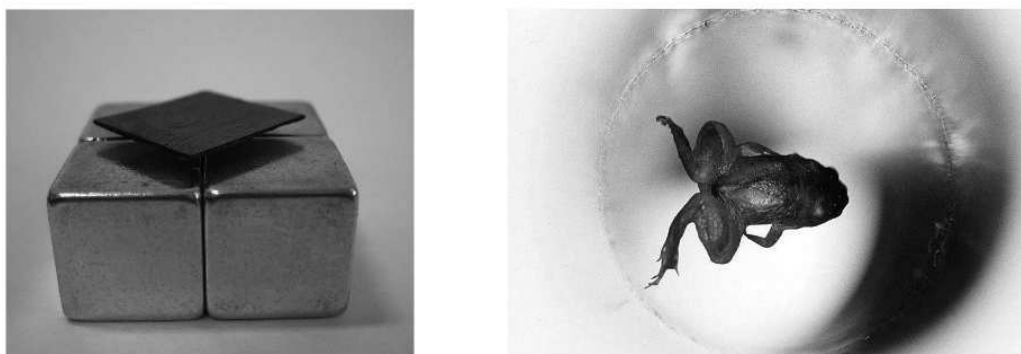
jeżeli przyjmiemy, że pole jest w kierunku  $\vec{B} = B\hat{z}$ . Dla orbitala w atomie o symetrii sferycznej wartość średnia

$$\langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$$

$$\mathcal{E} = \frac{e^2 B^2}{12m} \langle \alpha | r^2 | \alpha \rangle$$

Moment magnetyczny jednego elektronu krążącego w atomie

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{d\mathcal{E}}{dB} = -\frac{e^2}{6m} \langle \alpha | r^2 | \alpha \rangle B.$$



Rysunek 55: Diamagnetyki są wypychane z pola magnetycznego. Żeby coś mogło lewitować tak jak na zdjęciach, to siła musi równoważyć ciężar, co daje warunek na pole magnetyczne  $\chi H \frac{dH}{dz} > \rho g$ . **Po lewej:** HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*,  $\chi_c^{cgs} = -6.5 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{ab}^{cgs} = -0.085 \times 10^{-5}$ ), w polu magnesów stałych dających  $H \simeq 10$  kOe,  $dH/dz \simeq 4$  kOe/cm. Photo: by daynoir (flickr) for MAGMANet Network of Excellence. **Po prawej:** woda  $\chi^{cgs} = -0.71 \times 10^{-6}$ , w polu nadprzewodzącego elektromagnesu  $H = 70$  kOe,  $dH/dz \simeq 20$  kOe/cm. Eksperyment: Andre Geim *et al.*, High Magnetic Field Laboratory, Nijmegen, The Netherlands, 2000.

Dla kryształu złożonego z atomów wieloelektronowych trzeba posumować ten moment po wszystkich  $Z$  elektronach w atomie, pomnożyć przez koncentrację atomów  $N/V$ , żeby mieć magnetyzację  $M$  i w końcu podzielić przez pole  $H = B/\mu_0$  otrzymując podatność

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle \alpha_i | r^2 | \alpha_i \rangle.$$

Ta podatność jest ujemna (stąd nazwa diamagnetyk<sup>35</sup>) i mała. Zależy od rozmiaru orbitali atomu. Podatności dla atomów i różnych jonów są policzone i stabilizowane.<sup>36</sup> Przykładowe wartości:

	elektronów	$\chi^{cgs} (10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol})$
He	2	-1.9
O <sup>2-</sup>	10	-12.0
Cl <sup>-</sup>	18	-23.4
Bi	83	-192

<sup>35</sup>dia-  $\simeq$  przeciw, jak *diagonal*, *diameter*

<sup>36</sup>Na przykład G.A. Bain, J.F. Berry, *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*, J. Chem. Educ., 2008, 85 p. 532.

### 5.3 Spinowy i orbitalny moment magnetyczny

Oddziaływanie spinu elektronu z polem magnetycznym<sup>37</sup>

$$\mathcal{H}_{1\text{elektron}}^{\text{spin}} = g_e \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B}, \quad s = 1/2, \quad g_e = 2.0023 \simeq 2$$

daje dwa stany<sup>38</sup> spinu  $|s_z = \pm 1/2\rangle$  o energiach

$$\mathcal{E}(s, s_z) = 2\mu_B s_z B \quad \text{czyli } \pm \mu_B B. \quad (103)$$

Moment magnetyczny w tych stanach (a dokładnie składowa momentu w kierunku pola  $\vec{B} = B\hat{z}$ ) jest równa

$$\mu_z = -\frac{d\mathcal{E}}{dB} = -2\mu_B s_z \quad \text{czyli } \mp \mu_B. \quad (104)$$

Oddziaływanie momentu orbitalnego  $\vec{l}$  z polem

$$\mathcal{H}_{1\text{elektron}}^{\text{orbit}} = \mu_B \vec{l} \cdot \vec{B}, \quad l = 0, 1, \dots \text{ dla elektronów s, p, } \dots,$$

daje rozszczepienie na  $2l + 1$  stanów o energiach

$$\mathcal{E}(l, l_z) = \mu_B l_z B, \quad l_z = -l, -l + 1, \dots, +l. \quad (105)$$

Dla atomu wieloelektronowego trzeba posumować przyczynki spinowe i orbitalne od każdego elektronu. W ten sposób dostaje się hamiltonian z całkowitym spinem  $\vec{S}$  oraz całkowitym momentem orbitalnym  $\vec{L}$ .

$$\mathcal{H}_{\text{powłoka}}^{\text{spin+orbit}} = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}, \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i, \quad \vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{l}_i,$$

Dla zamkniętych powłok elektronowych jest  $L = 0$  i  $S = 0$ . Dla nich cały ten przyczynek znika i pozostaje jedynie opisany wcześniej diamagnetyzm Larmora. Jedynie **powłoka częściowo zapełniona** może dać niezerowe  $L$  i  $S$ .

Ponieważ w atomie istnieje sprzężenie spin-orbita  $\vec{S} \cdot \vec{L}$ , to  $L_z$  i  $S_z$  przestają być dobrymi liczbami kwantowymi. Zastępuje się je przez operatory  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$  oraz  $J_z$ , które komutują z  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ . Reguły Hunda podają jaki term (liczby  $L$ ,  $S$  i  $J$ ) ma

<sup>37</sup>Znaki: klasycznie  $\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . Pole  $\vec{B}$  "w górę" obraca  $\mu$  w górę. Kwantowo: dla elektronu  $\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{s}$ , i dlatego jest plus we wzorze  $\mathcal{H} = \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B}$ . Dla pola "w górę" ( $B_z > 0$ ) stan  $s_z = -1/2$  ma niższą energię.

<sup>38</sup>Konwencja: stan  $|s = 1/2, s_z = 1/2\rangle$  oznaczam symbolem  $\downarrow$ , a  $|s = 1/2, s_z = -1/2\rangle$  symbolem  $\uparrow$ , tzn. zwrot strzałki oznacza zwrot momentu magnetycznego, a jest przeciwny do wektora momentu pędu.

najniższą energię dla danej konfiguracji elektronowej (przypomnienie reguł Hunda jako zadanie na ćwiczenia). Oddziaływanie takiej powłoki z polem magnetycznym<sup>39</sup>

$$\mathcal{H}_{powloka}^{spin+orbit} = \hat{\mu}_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \dots = g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} \quad (106)$$

gdzie współczynnik

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

W polu magnetycznym jest  $2J+1$  stanów o energiach

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(J, J_z) = g_J \mu_B J_z B, \quad J_z = -J, -J+1, \dots, +J. \quad (107)$$

## 5.4 Paramagnetyzm

**Najprostszy rachunkowo przypadek:**  $J = 1/2$ ,  $g = 2$ . W polu  $B$  możliwe są dwa stany układu o energiach  $\mathcal{E}$  i składowej momentu na kierunek pola  $\mu_z$

$$\begin{aligned} J_{z\uparrow} &= -1/2, & \mathcal{E}_\uparrow &= -\mu_B B, & \mu_{z\uparrow} &= \mu_B, \\ J_{z\downarrow} &= +1/2, & \mathcal{E}_\downarrow &= +\mu_B B, & \mu_{z\downarrow} &= -\mu_B. \end{aligned}$$

W zależności od temperatury te dwa dostępne stany układu są obsadzone z różnym prawdopodobieństwem danym czynnikiem Boltzmannowskim.<sup>40</sup> Stąd średni moment  $\langle \mu_z \rangle$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_B \exp(\mu_B B/k_B T) - \mu_B \exp(-\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)} = \mu_B \operatorname{tgh} \left( \frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad (108)$$

Dla dużego  $B/T$  funkcja ta nasycy się do wartości  $\mu_B$ . Odpowiada to klasycznej sytuacji gdy pole jest na tyle duże, że wszystkie momenty magnetyczne są ułożone wzdłuż pola  $B$ .

W typowych warunkach  $\mu_B B/k_B T \ll 1$ . Dla przykładu w  $T = 300$  K i dla całkiem dużego pola  $B = 1$  T otrzymujemy  $\mu_B B/k_B T = 0.0022$ . Dlatego w takich sytuacjach wystarczy przybliżenie  $\operatorname{tgh} x \simeq x$ , co prowadzi do

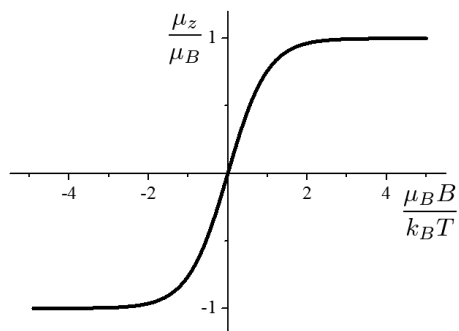
$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_B^2 B}{k_B T}$$

na jeden spin. Dla  $N$  spinów całkowity moment magnetyczny wynosi  $n \langle \mu_z \rangle$ , czyli podatność na jednostkę objętości

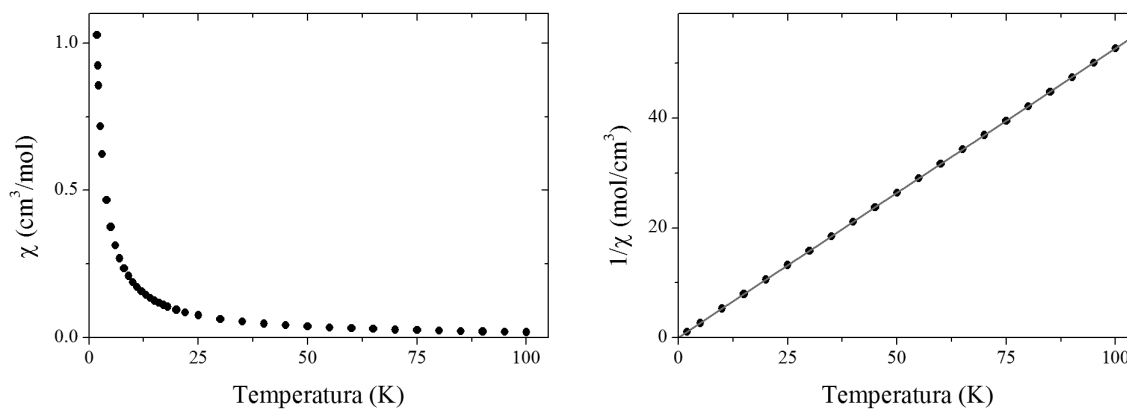
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \langle \mu_z \rangle}{VB/\mu_0} = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{k_B T} \quad (109)$$

<sup>39</sup>tw. Eckarta-Wignera pozwala to tak zapisać.

<sup>40</sup>Różnica w porównaniu do paramagnetyzmu Pauliego z rozdziału 1.9 jest taka, że tam elektrony były nierozróżnialne i podlegały statystyce FD. Tutaj elektrony są zlokalizowane na atomach, są rozróżnialne i dlatego stosujemy klasyczną statystykę Boltzmann.



Rysunek 56: Średni moment magnetyczny  $\langle \mu_z \rangle$  jednego spinu  $1/2$  w zależności od temperatury  $T$  i pola  $B$ .



Rysunek 57: Doświadczalne potwierdzenie prawa Curie: podatność magnetyczna alunu chromowo-potasowego  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , w którym jony  $\text{Cr}^{3+}$  mają  $S = 3/2$ ,  $L = 0$ ,  $J = 3/2$ ,  $g = 2$ . Podatność spełnia  $\chi(T) = C/T$ , czyli zależność  $1/\chi(T)$  jest liniowa. Stała Curie  $C^{cgs} = 1.90(2) \text{ cm}^3\text{K/mol}$ . Dane MR.

**funkcja Brillouina** <sup>41</sup> Podobnie jak dla spinu  $S = 1/2$  można wyprowadzić średni moment magnetyczny dla spinów o większym  $S$ . Dla powłok elektronowych rolę  $S$  przejmuje  $J$  i dlatego ta wielkość występuje poniżej. Licząc funkcję rozdziału  $Z$  trzeba sumować po  $2J + 1$  możliwych stanach. Wygodnie jest skorzystać z funkcji rozdziału

$$Z = \sum_{J_z=-J}^J \exp(-g\mu_B J_z B / k_B T),$$

która okazuje się być w tym przypadku sumą skończonego szeregu geometrycznego  $a, aq, aq^2, \dots, aq^{2J}$ .

$$a = \exp(x), \quad q = \exp(-g\mu_B B / k_B T) = \exp(-x/J), \quad Z = a \frac{1 - q^{2J+1}}{1 - q}.$$

$$Z = e^x \frac{1 - e^{-x(2J+1)/J}}{1 - e^{-x/J}} = \dots = \frac{\sinh[x(2J+1)/2J]}{\sinh(x/2J)}$$

Energia swobodna  $F = -k_B T \ln Z$ , i z niej moment magnetyczny jako

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{k_B T}{Z} \frac{g\mu_B J}{k_B T} \frac{\partial Z}{\partial x}.$$

Wynik:

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B J \mathcal{B}_J(x), \quad x = g\mu_B B J / k_B T \quad (110)$$

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctgh}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh}\left(\frac{1}{2J}x\right)$$

Ostatnia funkcja nazywana jest funkcją Brillouina. Dla  $x \rightarrow \infty$  jest  $\mathcal{B}_J(x) \rightarrow 1$ , bo  $\operatorname{ctgh} x \rightarrow 1$ . W związku z tym, w stanie nasycenia (dla  $x \rightarrow \infty$ ) moment magnetyczny na jeden spin wynosi  $gJ\mu_B$ . Widać to na rysunku 58.

**Prawo Curie** Dla małych  $x \ll 1$  funkcję  $\mathcal{B}_J(x)$  można przybliżyć

$$\mathcal{B}_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J}x.$$

Prowadzi to do podatności

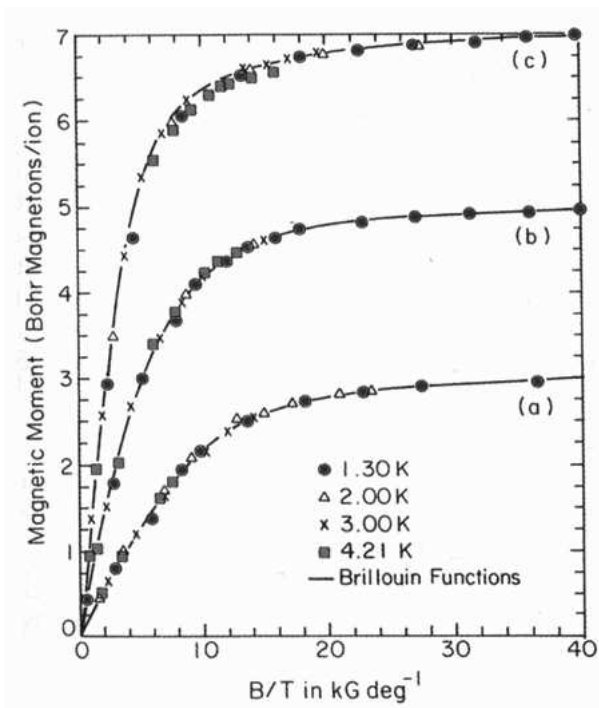
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \langle \mu_z \rangle}{VB/\mu_0} = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T}$$

zwykle zapisywanej jako

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad \text{gdzie} \quad C = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{p^2 \mu_B^2}{3k_B T}, \quad p = g\sqrt{J(J+1)}. \quad (111)$$

Stała Curie  $C$  zależy od stanu elektronowego atomów (parametry  $J$  i  $g$ ) oraz ich koncentracji  $N/V$ . Współczynnik  $p = g\sqrt{J(J+1)}$  to efektywny moment magnetyczny atomu w jednostkach  $\mu_B$ .

<sup>41</sup>2017: rachunki do pominięcia, lub na ćwiczenia. Tylko końcowy wynik w postaci wykresu.



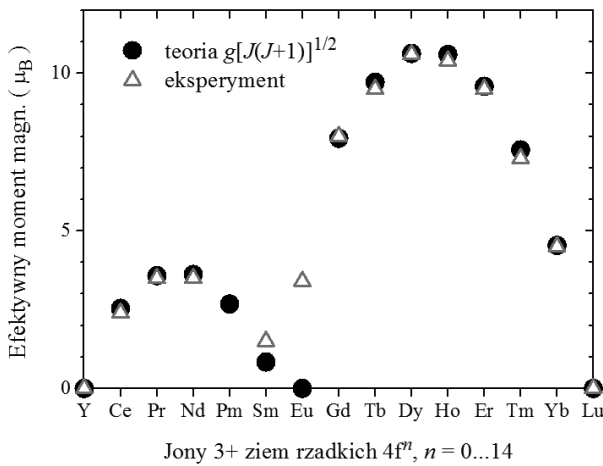
Rysunek 58: Magnetyzacja w funkcji pola  $B$  i temperatury  $T$  dla układu nieoddziałujących spinów (a)  $\text{Cr}^{3+}$  ( $J = 3/2, g = 2$ ), (b)  $\text{Fe}^{2+}$  ( $J = 5/2, g = 2$ ) oraz (c)  $\text{Gd}^{3+}$  ( $J = 7/2, g = 2$ ). Dane doświadczalne zmierzone w bardzo niskich temperaturach oraz wyliczone funkcje  $\mathcal{B}_J(B/T)$  dla odpowiednich spinów. Dane pochodzące z różnych temperatur skalują się jak  $B/T$ . Dla dużych  $B/T$  nasycenie jest na poziomie  $gJ$ . Potrzeba dużych pól i bardzo niskich temperatur, żeby nasycić paramagnetyk. Rysunek na podstawie książki R.C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, 1999.

**Momenty magnetyczne jonów 4f i 3d** W układzie okresowym paramagnetyzm jest widoczny najwyraźniej dla jonów, które mają częściowo zapełnione powłoki 3d lub 4d (metale przejściowe) oraz 4f (lantanowce). Dla lantanowców, korzystając z reguł Hunda, można przewidzieć  $g$  oraz  $J$  i wyliczyć stałą Curie. Otrzymane wartości bardzo dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Na przykład dla  $\text{Dy}^{3+}$  jest konfiguracja  $4f^9$ ,  $J = 15/2$ ,  $L = 5$ ,  $S = 5/2$ ,  $g = 4/3$ ,  $p = 10.63$ , a wartość eksperymentalna 10.6. Ciężkie ziemie rzadkie od Gd do Tm mają największe momenty magnetyczne ze wszystkich pierwiastków w fazie paramagnetycznej (od 7.5 do  $10.5\mu_B$ ).

Dla jonów 3d w kryształach sytuacja jest trochę bardziej skomplikowana bo reguły Hunda nie działają. Częściowo zapełniona powłoka 3d bierze udział we wiązaniu chemicznym i jest rozszczepiona poprzez pole krystaliczne: oddziaływanie elektrostatyczne z sąsiednimi jonami. Prowadzi to do dodatkowego rozszczepienia poziomów 3d, znacznie większego niż rozszczepienie w wyniku oddziaływania spin-orbita, co zwykle powoduje tzw. wygaszenie momentu orbitalnego. Moment efektywny zwykle zgadza się z wartością  $p = g\sqrt{S(S+1)}$ .

Na przykład w oktaedrycznym polu krystalicznym stan 3d rozszczepia się na stany  $t_{2g}$  i  $e_g$ , które obsadzone są przez 1–10 elektronów w kolejności zależnej od wielkości tego rozszczepienia. Paramagnetyczne są np. jony  $3d^1$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ) dla których  $S = 1/2$ , dla  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) jest  $S = 2$ , dla  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ) jest  $S = 5/2$ . Prawie wszystkie jony Cr, Fe, Co, Ni, aż do  $3d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) są paramagnetyczne. Ale np. jon z





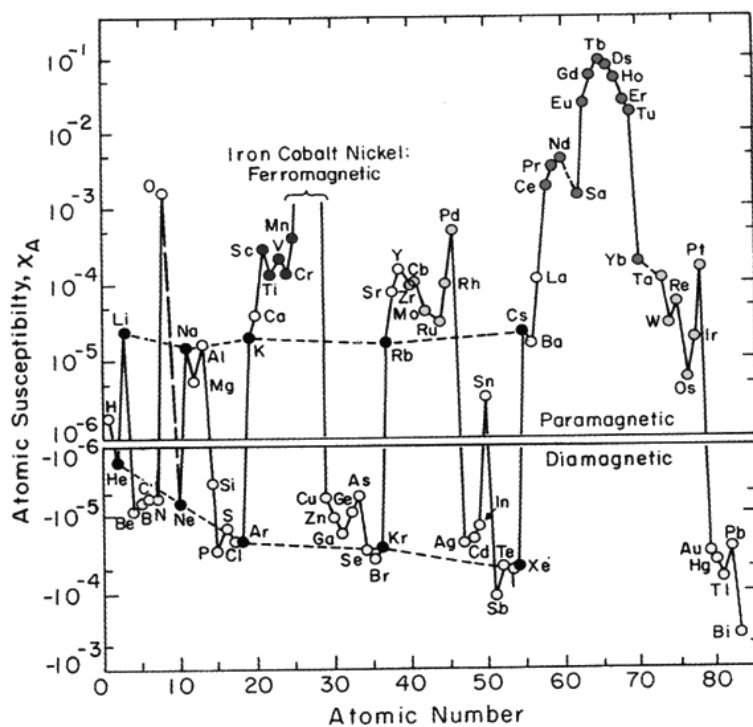
Rysunek 59: Efektywne momenty magnetyczne policzone jako  $p = g\sqrt{J(J+1)}$  i zmierzony dla soli lantanowców jako  $p = \sqrt{C_{mol}3k_B/\mu_B^2 N_A}$ . Zgodność jest bardzo dobra.

powłoką  $3d^6$  może być diamagnetyczny z  $S = 0$ , jak w przypadku  $Co^{3+}$ . Jon  $Fe^{2+}$  w otoczeniu oktaedrycznym może mieć spin 2 lub 0 w zależności od otoczenia, a nawet w zależności od temperatury wykazywać (*high-spin low-spin transition*).

Efektywne momenty magnetyczne jonów  $3d$  wynoszą od  $1.8$  do  $5.9\mu_B$ , czyli trochę mniej niż dla jonów  $4f$ , ale na skutek silniejszego oddziaływania między jonami  $3d$ , ich magnetyzm w temperaturze pokojowej może być silniejszy.<sup>42</sup>

**Podsumowanie paramagnetyzmu** Podatność paramagnetyków są zwykle znacznie większa niż diamagnetyków (co do modułu), a przede wszystkim – dodatnia. Jeżeli spiny zlokalizowane na poszczególnych atomach nie oddziałują między sobą, to zależność temperaturową  $\chi(T)$  i wartość podatności opisuje prawo Curie. Przegląd podatności magnetycznej w temperaturze pokojowej dla pierwiastków jest na rysunku 60.

<sup>42</sup>to jest mało precyzyjne, ale obrazowe określenie. Precyzyjniej będzie w kolejnym rozdziale.



Rysunek 60: Podatność magnetyczna pierwiastków w temperaturze pokojowej. Zamknięte wszystkie powłoki prowadzą do przeważającego diamagnetyzmu, jak dla gazów szlachejnych. Atomy z częściowo zapełnionymi powłokami (lantanowce oraz metale przejściowe) są paramagnetyczne. Trzy pierwiastki Fe, Ni oraz Co są ferromagnetyczne i nie mieszczą się na skali, pomimo że jest logarytmiczna. Dla pozostałych metali czasem przeważa diamagnetyzm Larmora, a czasem paramagnetyzm Pauliego. Rysunek z książki R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, 1999.

## 6 Oddziaływania magnetyczne i ferromagnetyzm

W tym rozdziale w kilku miejscach stosowane jest upraszczające założenie  $L = 0$  czyli  $J = S$ . W wielu przypadkach nie ma znaczenia, że całkowity moment pędu  $J$  pochodzi nie tylko od  $S$  i może mieć również przyczynę orbitalny  $L$ . Dlatego używane powszechnie jest oznaczenie  $S$ , również po to by unikać konfliktu oznaczeń z  $\mathcal{J}$ .

### 6.1 Oddziaływanie wymienne

Dla pary elektronów o zachodzących na siebie funkcjach falowych energia układu zależy od wzajemnej orientacji obu spinów. Hamiltonian oddziaływania ma postać (model Heisenberga)<sup>43</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}^{exch} = -2\mathcal{J}\hat{S}_1\hat{S}_2. \quad (112)$$

Stała  $\mathcal{J}$  ma wymiar energii i nazywana jest *stałą wymiany* lub *całką wymiany*. Wektory spinu  $\vec{S}_1$  oraz  $\vec{S}_2$  są bezwymiarowymi operatorami: na przykład dla spinu  $1/2$  mogą być reprezentowane przez macierze Pauliego. W dalszej części będę pomijał symbol operatora  $\hat{\phantom{x}}$  zapisując skrótowo

$$\mathcal{H}^{exch} = -2\mathcal{J}\vec{S}_1\vec{S}_2. \quad (113)$$

Oddziaływanie wymienne jest skutkiem zakazu Pauliego i elektrostatycznej energii rozkładu ładunków. Ten sam hamiltonian pojawia się przy omawianiu mechanizmu wiązań kowalencyjnych, na przykład wiązania w molekułe wodoru. Oddziaływanie wymienne to co innego niż oddziaływanie dipolowe pomiędzy dwoma momentami magnetycznymi, które jest zwykle kilka rzędów wielkości słabsze.

Na przykład dla  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$  mamy możliwy całkowity spin  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$

$$\mathcal{H}^{exch} = -2\mathcal{J}\vec{s}_1\vec{s}_2 = -\mathcal{J}(\vec{S}^2 - \vec{s}_1^2 - \vec{s}_2^2)$$

Możliwe są dwie wartości  $S$  co daje dwa stany energetyczne: singletowy dla  $S = 0$  oraz trypletowy dla  $S = 1$ . Energie tych stanów wynoszą

$$\mathcal{E} = -\mathcal{J}[S(S+1) - s(s+1) - s(s+1)]$$

$$\mathcal{E}_{S=0} = -\mathcal{J}[0 \cdot 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}] = \frac{3}{2}\mathcal{J}$$

$$\mathcal{E}_{S=1} = -\mathcal{J}[1 \cdot 2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}] = -\frac{1}{2}\mathcal{J}$$

$$\mathcal{E}_{S=1} - \mathcal{E}_{S=0} = -2\mathcal{J}$$

<sup>43</sup> Niektóre podręczniki i publikacje stosują inną definicję  $\mathcal{J}$ , zapisując hamiltonian (113) jako  $\mathcal{H} = -\mathcal{J}\vec{s}_1\vec{s}_2$  lub  $\mathcal{H} = \mathcal{J}\vec{s}_1\vec{s}_2$ , i wtedy różne wzory różnią się o czynnik 2, więc trzeba być czujnym.

Dla  $\mathcal{J} > 0$  (tzw. sprzężenia ferromagnetycznego) niższą energię ma stan  $S = 1$ . Dla  $\mathcal{J} < 0$  (sprzężenia antyferromagnetycznego) niższą energię ma stan  $S = 0$ .

Hamiltonian oddziaływania wymiennego może mieć też postać w której pojawiają się tylko składowe  $z$ -towe spinów (model Isinga)

$$\mathcal{H}^{exch} = -2\mathcal{J}S_1^z S_2^z. \quad (114)$$

Dla  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$  układ poziomów jest wtedy prawie identyczny jak poprzednio

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\uparrow\uparrow} &= -2\mathcal{J}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, & \mathcal{E}_{\uparrow\downarrow} &= -2\mathcal{J}\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right) \\ \mathcal{E}_{\uparrow\uparrow} - \mathcal{E}_{\uparrow\downarrow} &= -\mathcal{J} \end{aligned}$$

Dla momentów magnetycznych zlokalizowanych na atomach w kryształach trzeba uwzględnić oddziaływanie wymienne dla każdej pary spinów

$$\mathcal{H}^{exch} = -2 \sum_{i < j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (115)$$

Stałe  $\mathcal{J}_{ij}$  zależne są od przekrywania się f.f. elektronów na atomach  $i$  oraz  $j$ . Sumowanie po  $i < j$  zapobiega liczeniu energii każdej pary dwa razy.

Takie równanie sformułowane było przez Paula Diraca w 1925, który kilka lat później napisał<sup>44</sup>

*The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.*

Równanie Schrödingera z (115) może być ściśle rozwiązane tylko w najprostszych przypadkach, a w znakomitej większości układów nie są znane ściśle rozwiązania. Dlatego w dalszej części wykładu będzie dużo przybliżeń.

## 6.2 Model Isinga i symulacje Monte Carlo\*

Tło historyczne: Ernst Ising w 1924 miał jako pracę dyplomową policzyć własności jednowymiarowego łańcucha spinów z oddziaływaniem (114) tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami

$$\mathcal{H}^{exch} = -2\mathcal{J} \sum_i s_i^z s_{i+1}^z, \quad s^z = \pm 1/2.$$

<sup>44</sup> P. A. M. Dirac, *Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*, Proc. Royal Society of London. Vol. 123 (1929) 714.

E.I. znalazł analityczne rozwiązanie dla dowolnego  $T$  pokazując, że taki układ nie porządkuje się spontanicznie. Model Isinga dla sieci dwuwymiarowej kwadratowej rozwiązał 20 lat później Lars Onsager (30 stron rachunków<sup>45</sup>, obecnie znane są krótsze rozwiązania): układ porządkuje się spontanicznie z temperaturą krytyczną  $k_B T_c = \mathcal{J}/(\ln(1 + \sqrt{2})) \simeq 1.13 \mathcal{J}$ . Onsager również podał zależność<sup>46</sup>

$$M = (1 - [\sinh(\mathcal{J}/k_B T)]^{-4})^{1/8}$$

poniżej  $T_c$ , ale to już udowodnił ktoś inny.

Model 3D nie jest rozwiązany analitycznie do dziś i jest uważany za jedno z większych wyzwań fizyki statystycznej i teorii materii skondensowanej.

### Symulacje metodą Monte-Carlo modelu Isinga dla sieci kwadratowej

Możliwe jest symulowanie takich układów metodami, w których różne wielkości dla złożonego układu liczone są numerycznie poprzez uśrednianie tych wielkości po losowych, ale reprezentatywnych mikrostanach układu.

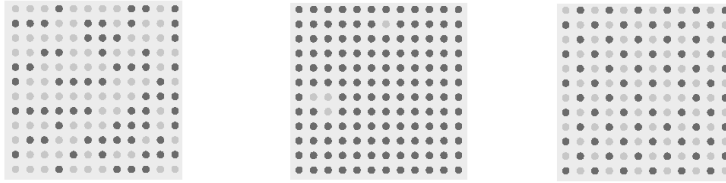
Przykładowo, rozważmy sieć kwadratową złożoną z  $N \times N$  spinów  $\pm 1/2$  z periodycznymi warunkami brzegowymi. Spiny oddziałują między sobą  $\mathcal{H}^{exch} = -\mathcal{J} \sum_{n,n} s_i^z s_j^z$  tylko dla par sąsiadów (*n.n.* – *nearest neighbours*). Często stosowany algorytm Metropolis<sup>47</sup> pozwala efektywnie uzyskać stan równowagi termodynamicznej w symulowanym układzie. Schemat algorytmu:

1. zacznij z losowej konfiguracji spinów,
2. wylosuj jeden spin i policz energię  $\Delta$  związaną z obrotem tego spinu,
3. obróć spin z prawdopodobieństwem  $p = \min(1, \exp(-\Delta/k_B T))$ ,
4. powtórz kroki 2 i 3 dużo razy,
5. oblicz w uzyskanym stanie  $\langle \mathcal{E} \rangle$ ,  $\langle M \rangle$ ,  $\langle \mathcal{E}^2 \rangle$ .

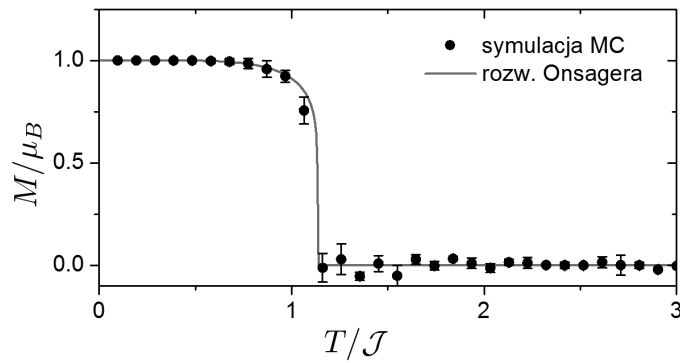
<sup>45</sup>L. Onsager, *Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition*, Physical Review, 65 (1944) 117–149

<sup>46</sup> W tym modelu często przyjmuje się  $s^z = \pm 1$ , co zmienia różne wzory o czynnik 4.

<sup>47</sup>N. Metropolis *et al.*, 1953, W.K. Hastings *et al.*, 1970



Rysunek 61: Kwadratowa sieć spinów  $1/2$ . Po lewej: losowa konfiguracja startowa w symulacji Monte-Carlo. Na środku uporządkowanie ferromagnetyczne w temperaturze  $T = \mathcal{J} < T_c$ . Po prawej uporządkowanie antyferromagnetyczne dla  $\mathcal{J} = -1$ ,  $T = \mathcal{J} < T_c$ .



Rysunek 62: Wynik symulacji MC dla 12x12 spinów Isinga na sieci kwadratowej. Magnetyzacja w funkcji temperatury uśredniona dla 100 symulacji, start z losowej konfiguracji i 1000 kroków MC na każdy spin dla każdej temperatury podczas ochładzania układu.

### 6.3 Przybliżenie pola molekularnego

Ponieważ przekrywanie f.f. dla odległych atomów jest znikome, to często uwzględnia się tylko oddziaływanie wymienne z najbliższymi sąsiadami w kryształach. W najprostszym przypadku (wszystkie atomy takie same, wszyscy sąsiedzi tak samo blisko) hamiltonian oddziaływania wymiennego ma postać

$$\mathcal{H}^{exch} = -2\mathcal{J} \sum_{i<j} S_i S_j$$

Wyprowadzenie jest prawdziwe zarówno dla modelu Isinga jak i Heisenberga, dlatego  $S_i$  może oznaczać tutaj zarówno  $\vec{S}_i$  jak i  $S_i^z$ . Dla  $i$ -tego spinu

$$\mathcal{H}_i^{exch} = -\mathcal{J} S_i \sum_{j=1}^z S_j.$$

Przez  $z$  oznacza się liczbę najbliższych sąsiadów. W przybliżeniu średniego pola licząc energię  $\mathcal{E}_i$  zastępuje się sumę po sąsiadach przez średnią wartość spinu

$$\mathcal{E}_i \simeq -\mathcal{J} S_i \langle S \rangle z, \quad (116)$$

zakładając, że ta średnia jest taka sama dla wszystkich spinów i cały układ jest jednorodny. Można to zapisać jako oddziaływanie spinu  $S_i$  z pewnym polem  $B^{mol}$ , zwanym polem molekularnym albo polem Weissa

$$\mathcal{E}_i \simeq \frac{1}{2} g\mu_B S_i B^{mol}, \quad B^{mol} = \frac{-2\mathcal{J} z \langle S \rangle}{g\mu_B}.$$

Średnia  $\langle S \rangle$  jest związana z magnetyzacją

$$M = -\frac{N}{V} g\mu_B \langle S \rangle, \quad \langle S \rangle = -M \frac{V}{Ng\mu_B}.$$

Pole molekularne jest więc proporcjonalne do magnetyzacji

$$B^{mol} = \lambda M, \quad \lambda = \frac{2z\mathcal{J} V}{g^2 \mu_B^2 N}. \quad (117)$$

Parametr  $\lambda$  nazywany jest stałą pola molekularnego. Przy zewnętrznym polu  $B^{ext}$  całkowite pole odczuwane przez spin wynosi

$$B^{tot} = B^{mol} + B^{ext} = \lambda M + B^{ext}.$$

**Wniosek** Układ oddziałujących spinów w polu  $B^{ext}$  może być opisywany jako układ spinów nieoddziałujących w polu  $B^{ext} + \lambda M$ . Pole  $B^{mol}$  nie jest rzeczywistym polem magnetycznym, a jedynie parametrem o wymiarze pola, uwzględniającym oddziaływanie wymienne pomiędzy spinami.

Nieoddziałujące spiny opisuje funkcja Brillouina z poprzedniego rozdziału.

$$\langle \mu \rangle = g\mu_B S \mathcal{B}_S(x), \quad x = \frac{g\mu_B B^{tot}}{k_B T} S,$$

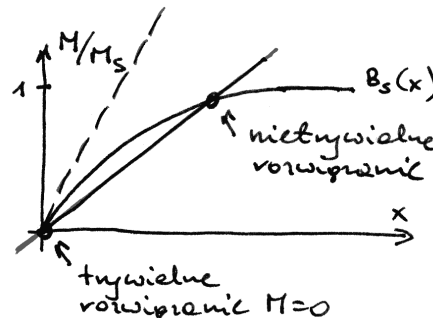
$$M = \frac{N}{V} \langle \mu \rangle, \quad M_s = \frac{N}{V} g\mu_B S.$$

Chcemy wyznaczyć zależność  $M(B^{ext})$ , która dana jest uwikłanym równaniem

$$M/M_s = \mathcal{B}_S(x), \quad x = \frac{g\mu_B S}{k_B T} (B^{ext} + \lambda M). \quad (118)$$

## 6.4 Uporządkowanie spontaniczne, ferromagnetyzm

Najprostszy przypadek bez zewnętrznego pola  $B^{ext} = 0$ . Rozwiązanie graficzne to przecięcia się funkcji  $\mathcal{B}_S(x)$  z prostą  $M/M_s = ax$ , gdzie  $a = k_B T / (g^2 \mu_B^2 S^2 \lambda N / V)$ .



Rysunek 63: Graficzne rozwiązanie układu równań (118) dla  $B^{ext} = 0$ . Prosta przerywana jest dla  $T > T_c$  i wtedy istnieje tylko jedno rozwiązanie  $M = 0$ ,  $x = 0$ . Prosta ciągła jest dla  $T < T_c$  i wtedy jest drugie rozwiązanie dla  $M \neq 0$  (i trzecie dla ujemnego  $M$  i  $x$ , bo funkcja Brillouina jest nieparzysta).

Trywialne rozwiązanie jest dla  $x = 0$  co daje  $M = 0$ . Odpowiada to sytuacji gdy bez pola zewnętrznego jest zerowa magnetyzacja, jak w każdym paramagnetyku. Istnieć może jednak drugie rozwiązanie, dla którego magnetyzacja jest niezerowa, pomimo braku zewnętrznego pola. Związane jest to ze spontanicznym uporządkowaniem momentów magnetycznych na skutek oddziaływania między nimi. Efekt taki nazywany jest **ferromagnetyzmem**.



Niezerowe rozwiązanie na rys.63 istnieje, gdy prosta  $M = ax$  ma nachylenie mniejsze niż funkcja Brillouina dla  $x = 0$ .

$$a < \left. \frac{d}{dx} \mathcal{B}_S(x) \right|_{x=0} \tag{119}$$

Ponieważ

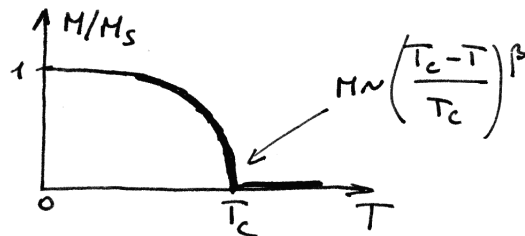
$$\mathcal{B}_S(x) \simeq \frac{S+1}{3S}x, \quad \text{dla małych } x$$

$$\frac{k_B T}{(N/V)(g\mu_B S)^2 \lambda} < \frac{S+1}{3S}$$

czyli

$$T < T_c = \frac{S(S+1)g^2\mu_B^2(N/V)}{3k_B} \lambda = C\lambda$$

jest warunkiem, żeby istniało rozwiązanie z  $M \neq 0$  dla  $B^{ext} = 0$  i układ był ferromagnetyczny. To jest to samo  $C$  co w prawie Curie we wzorze (111). Temperatura krytyczna  $T_c$  nazywana jest również temperaturą Curie  $T_C$ .<sup>48</sup> Istnieje również analogiczne rozwiązanie dla ujemnego  $x$ , gdzie magnetyzacja różni się tylko znakiem. Ferromagnetyk jest przykładem spontanicznego łamania symetrii – stan podstawowy układu wybiera w przestrzeni jakiś kierunek, pomimo że hamiltonian miał wyższą symetrię.



Rysunek 64: Numerycznie można wyliczyć całą krzywą  $M(T)$  i wygląda ona jakoś tak. W niskich temperaturach  $M$  dąży do  $M_s$ . Powyżej  $T_c$  magnetyzacja jest równa zero. Tuż poniżej punktu krytycznego magnetyzacja  $M$  (która jest parametrem porządku w tym układzie) zmienia się potęgowo  $M \sim (1 - T/T_c)^\beta$ .

W temperaturze  $T_C$  zachodzi przejście fazowe typu nieporządek-porządek, jest to przejście 2 rodzaju, tzn bez ciepła przemiany. Magnetyzacja i ciepło właściwe w okolicy takich przejść fazowych zmieniają się potęgowo. W modelu średniego pola

<sup>48</sup>Pierre Curie opisał w swojej pracy doktorskiej fenomenologicznie zależność temperaturową podatności paramagnetyka i przejście do ferromagnetyka poniżej pewnej temperatury. Dlatego dla ferromagnetyków używane jest często  $T_C$ .

otrzymuje się wykładnik krytyczny  $\beta = 1/2$ . Lepsze teorie (teoria grupy renormalizacji<sup>49 50</sup>) dla 3-wymiarowej sieci spinów Isinga przewiduje  $\beta \simeq 0.325$  oraz  $\alpha \simeq 0.1$ , co jest zgodne z doświadczeniem.

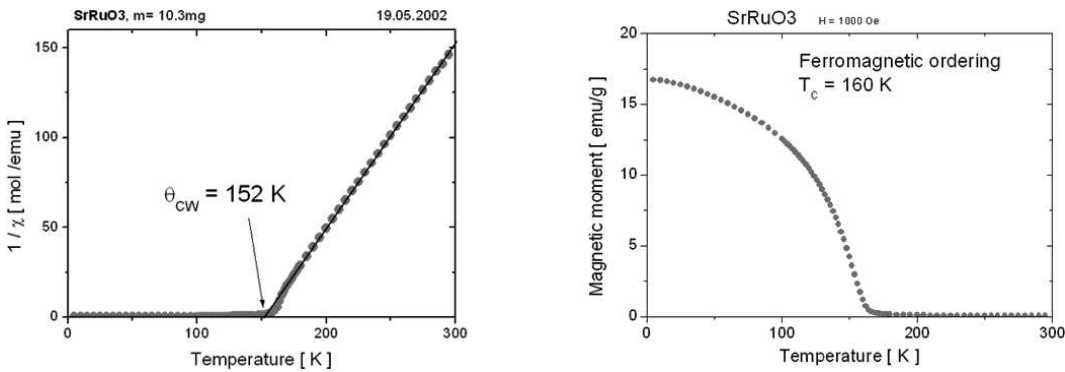
**Prawo Curie-Weissa** Dla  $T > T_C$  oraz małego  $B^{ext}$ , każdy spin ma magnetyzację daną prawem Curie, tylko że w polu  $B^{tot}$

$$M = \frac{C}{T} B^{tot} = \frac{C}{T} (B^{ext} + \lambda M)$$

$$MT - MC\lambda = CB^{ext}$$

Stąd otrzymujemy prawo Curie-Weissa

$$\chi = \frac{M}{B^{ext}/\mu_0} = \mu_0 \frac{C}{T - C\lambda} = \mu_0 \frac{C}{T - T_C} \quad (120)$$



Rysunek 65: Odwrotność podatności magnetycznej dla ferromagnetyka  $\text{SrRuO}_3$  spełnia prawo Curie-Weissa. Magnetyzacja gwałtownie rośnie poniżej temperatury krytycznej  $T_c$ , która jest zbliżona dla  $\theta_{CW}$ . W modelu średniego pola jest  $T_c = \theta_{CW} = T_C$ . Dane MR.

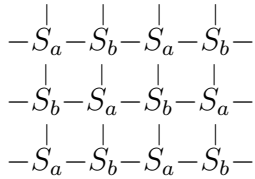
**Przykłady ferromagnetyków**, ich temperatury Curie i momenty magnetyczne na atom: Fe (1043 K,  $2.2\mu_B$ ), Co (1395 K), Ni (631 K,  $0.60\mu_B$ ), Gd (289 K,  $7.5\mu_B$ ), EuO (70 K,  $6.9\mu_B$ ).

<sup>49</sup> M.E. Fisher, *Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics*, Rev. Mod. Phys. 70 (1998) 653

<sup>50</sup> H.E. Stanley, *Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena*, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 358

## 6.5 Antyferro- i ferri-magnetyzm

Dotychczas zakładaliśmy, że  $\mathcal{J} > 0$ . W bardzo wielu układach jest  $\mathcal{J} < 0$ , np. w wielu tlenkach metali 3d i 4f. W takim wypadku powyższy rachunek trzeba trochę zmodyfikować, bo inaczej razem z  $\lambda < 0$  otrzymuje się  $T_C < 0$ . W przypadku  $\mathcal{J} < 0$  średnia wartość  $\langle s_i \rangle$  nie jest taka sama dla wszystkich spinów. Dla najprostszej sieci regularnej wszystkie spiny podzielić trzeba na dwie podsieci oznaczone  $a$  i  $b$ . Wszystkie spiny w obrębie każdej podsieci są identyczne i **sąsiadują tylko ze spinami z drugiej podsieci**.



Rysunek 66: Dwie podsieci spinów  $a$  i  $b$  i schemat oddziaływań wymiennych między nimi.

W przybliżeniu pola molekularnego otrzymujemy dwa równania ( $\lambda < 0$ )

$$B_a^{tot} = B^{ext} + \lambda M_b, \quad B_b^{tot} = B^{ext} + \lambda M_a.$$

Gdy pola  $B^{tot}$  są małe to każdy spin spełnia prawo Curie

$$M_a = \frac{C_a}{T} B_a^{tot}, \quad M_b = \frac{C_b}{T} B_b^{tot}. \quad (121)$$

Stałe  $C_a$  i  $C_b$  są różne gdy spiny w podsieciach  $a$  i  $b$  są różne

$$M_a T = C_a B^{ext} + C_a \lambda M_b, \quad M_b T = C_b B^{ext} + C_b \lambda M_a.$$

Z pierwszego równania  $M_a$  wstawione do drugiego:

$$M_b T = C_b B^{ext} + C_b \lambda (C_a B^{ext} + C_a \lambda M_b) / T$$

$$M_b (T^2 - C_a C_b \lambda^2) = (C_b T + C_a C_b \lambda) B^{ext}.$$

Stąd  $M_b / B^{ext} = \dots$  i podobnie  $M_a / B^{ext} = \dots$ . Razem

$$\chi = \frac{M_a + M_b}{B^{ext}} = \frac{(C_a + C_b)T + 2C_a C_b \lambda}{T^2 - C_a C_b \lambda^2}.$$

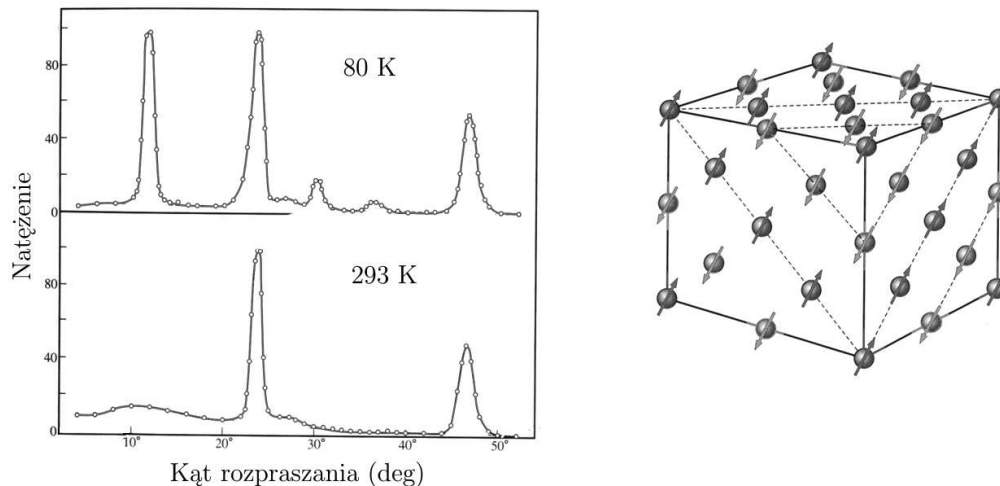
Dla  $C_a = C_b = C$  upraszcza się to do

$$\chi = \frac{2CT + 2C^2 \lambda}{T^2 - C^2 \lambda^2} = \frac{2C}{T - \lambda C} = \frac{2C}{T + T_N} \quad (122)$$

Dla  $T = T_N = -\lambda C > 0$  pojawia się osobliwość we wzorze na  $M_a$  i  $M_b$ , i magnetyzacja każdej podsieci osobno gwałtownie rośnie — układ porządkuje się spontanicznie.

Całkowita magnetyzacja  $M_a + M_b$  pozostaje jednak skończona. Poniżej  $T_N$  przestaje być spełnione prawo Curie (121). Dlatego powyższy rachunek jest poprawny tylko dla  $T > T_N$ .

Takie układy nazywane są **antyferromagnetykami**. Antyferromagnetyzm został zaproponowany przez Néela w 1948, ale część autorytetów wątpiła w istnienie takiego uporządkowania (np. Lev Landau). Zostało to rozstrzygnięte dzięki eksperymentom rozpraszania neutronów 15 lat później.



Rysunek 67: Wyniki elastycznego rozpraszania neutronów dla MnO poniżej i powyżej  $T_N = 116$  K. Dodatkowe piki w 80 K pochodzą z rozproszeń na uporządkowanych momentach magnetycznych, dla których komórka elementarna jest  $2^3$  razy większa niż komórka krystaliczna. Po prawej: struktura magnetyczna. Zaznaczone są tylko jony Mn, a dwa kolory oznaczają podsieci  $S_a$  i  $S_b$ . (Dane wg: C.G. Shull *et al.*, *Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances*, Phys. Rev. 83 (1951) 333.)

**Przykłady antyferromagnetyków** i ich temperatury Néela  $T_N$ : MnO (116 K), Cr (310 K), Mn (96 K),  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (960 K).

**Ferrimagnetyki** Jeżeli podsieci A i B zawierają różne spiny to powstaje ferrimagnetyk. Magnetyzacja  $M_A$  i  $M_B$  mają przeciwne kierunki, ale nie kompensują się do zera. W ten sposób osiąga się makroskopowe zachowanie jak dla ferromagnetyka, ale przy antyferromagnetycznym sprzężeniu między spinami.

**Przykładowe ferrimagnetyki** magnetyt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ceramiczne magnesy trwałe - ferryty heksagonalne BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, *yttrium iron garnet* YFe<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.