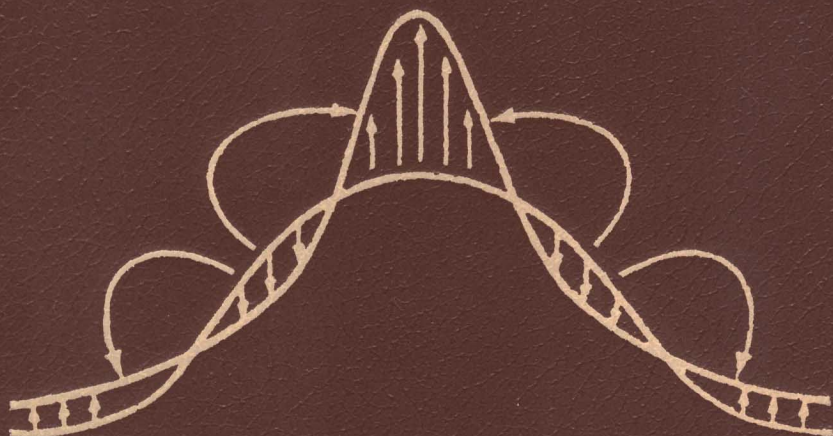


Р. Уайт

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МАГНЕТИЗМА



КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МАГНЕТИЗМА

ROBERT M. WHITE

**QUANTUM THEORY
OF MAGNETISM**

**Second Corrected and
Updated Edition**

Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York 1983

Р. Уайт

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МАГНЕТИЗМА

издание второе, исправленное и дополненное

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Д-РА ФИЗ.-МАТ. НАУК М. А. ЛИБЕРМАНА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
АКАД. А. С. БОРОВИКА-РОМАНОВА
И ЧЛ.-КОРР. АН СССР Л. П. ПИТАЕВСКОГО



Москва «Мир» 1985

ББК 22.334

У13

УДК 538.1

Уайт Р.

У13 Квантовая теория магнетизма. Пер. с англ. 2-е изд.,
испр. и доп. — М.: Мир, 1985. — 304 с., ил.

Книга американского ученого, перевод первого издания которой был опубликован в 1972 г., написана фактически заново и отражает все важнейшие достижения физики магнетизма за последние 12 лет. Используется единый подход, основанный на рассмотрении обобщенной восприимчивости.

Рассчитана на научных работников, а также аспирантов и студентов, занимающихся проблемами магнетизма и физики твердого тела.

У $\frac{1704040000-361}{041(01)-85}$, 63—85, ч. 1

ББК 22.334

537

Редакция литературы по физике

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1983. All Rights Reserved.
Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York

© Перевод на русский язык, «Мир», 1985

ОТ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию читателей книга Р. Уайта отличается от традиционных монографий по магнетизму единым подходом, основанным на рассмотрении обобщенной магнитной восприимчивости, зависящей от частоты поля и от волнового вектора. Автору удалось в книге сравнительно малого объема осветить большинство основных проблем, связанных как с парамагнетизмом и диамагнетизмом, так и с магнитно-упорядоченным состоянием вещества. Значительная часть результатов, приведенных в книге, выведена автором на основе общих принципов с минимальным использованием конкретных моделей строения вещества. Вместе с тем хочется отметить, что теоретические расчеты иллюстрируются весьма удачно подобранным экспериментальным материалом.

Естественно, что изложение такого большого материала в весьма сжатом виде сделало книгу довольно трудной в чтении; ее необходимо поэтому читать последовательно от начала и до конца. И в этом случае читатель получит большое удовольствие и удовлетворение.

В предлагаемое второе издание автор внес много изменений. Они, не затрагивая общего стиля книги, сделаны либо для большей ясности изложения, либо освещают результаты, которые получены в последнее время или приобрели особое значение в связи с новыми исследованиями. Следует подчеркнуть, что автор добавил очень много экспериментальных иллюстраций.

Отметим добавление раздела, посвященного принципу Онсагера, раздела о g -факторе возбуждений в полупроводниках, обсуждение важного вопроса о ферромагнетизме двумерных систем в связи с понятием топологического дальнего порядка, более подробное изложение вопроса о парамагнонах в металлах. Добавлен также раздел о квантованной холловской проводимости в двумерных системах. На этом вопросе мы остановимся несколько подробнее.

В книге отмечено, что в зависимости холловской проводимости от магнитного поля наблюдаются «плато», с очень высокой точностью соответствующие значениям $\sigma_{xx} = -ne^2/h$ с целыми n . Дальнейшие исследования показали, однако, что плато существует и при дробных рациональных n с нечетными знаменателями. Это, по-видимому, свидетельствует о принципиально важном и необычном свойстве двумерных заряженных систем в квантующем магнитном поле — существовании элементарных возбуждений с зарядом, равным дробной части заряда электрона, которые подчиняются (в определенном смысле слова) статистике, отличной от статистики Бозе или Ферми. Обсуждение этих далеко еще не выясненных вопросов читатель может найти в оригинальных статьях [1—3].

А. С. Боровик-Романов
Л. П. Питаевский

ЛИТЕРАТУРА

1. Laughlin R. B. — *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 50, p. 1395.
2. Halperin B. I. — *Phys. Rev. Lett.*, 1984, v. 52, p. 1583, 2390E.
3. Arovas D., Schrieffer J. R., Wilczek F. — *Phys. Rev. Lett.*, 1984, v. 53, p. 722.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Явление магнетизма известно с древних времен, однако до сих пор в этой области физики ведутся перспективные и интенсивные исследования. Причина состоит в том, что при исследовании магнитных явлений применяется сложная совокупность квантовой механики, статистической физики и электромагнитной теории. По мере создания новых магнитных материалов или осуществления новых экспериментальных условий углубляется и наше понимание самых основ этих разделов теоретической физики. Так, открытие эффекта Кондо, как и обнаружение сверхпроводимости, стимулировало развитие квантовой теории многих тел, исследование взаимодействия в спиновых стеклах привело к дальнейшему прогрессу в статистической физике, а изучение фотоэмиссии с угловым и поляризационным разрешением позволило выявить недоступные ранее детали электронного строения переходных металлов.

Я не ставил перед собой цели отразить в книге все новые результаты, полученные за десять лет, прошедших со времени первого издания книги. Моя задача оставалась такой же как и в предыдущем издании книги: используя теорию линейного отклика, установить основные концепции, позволяющие понять различные магнитные явления. В рамках такого подхода могут быть объяснены и многие достижения последних лет.

Я хотел бы поблагодарить проф. Петера Фульде и д-ра Гельмута Лотча, поддержавших идею издания этой книги. Значительная часть работы над книгой была проделана в течение шести месяцев, которые я благодаря субсидии фонда Александра фон Гумбольдта провел в Штутгарте, в институте им. Макса Планка. Большую пользу мне принесли многочисленные дискуссии с сотрудниками отдела проф. Фульде, в особенности с д-ром А. М. Оле. Я благодарен также другим своим коллегам: доктору Ральфу Мууну, любезно прочитавшему главу о рассеянии нейтронов и сделавшему ряд полезных замечаний, профессору Кониеру Херрингу, внесшему ясность в некоторые аспекты вывода соотношения Онсагера в гл. 1, и Элизабет Плоумен, аккуратно перепечатавшей массу нового материала. Наконец, я хочу поблагодарить профессора Т. Джебелла за постоянный интерес и поддержку.

Р. Уайт

Пало-Альто, декабрь 1982 г.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Всякую систему можно характеризовать ее откликом на внешнее воздействие. Например, пресловутый «черный ящик» в электронике характеризуется напряжением на выходе, когда на его входе задан ток. Величина, называемая *передаточным импедансом*, содержит всю информацию, необходимую для понимания работы черного ящика. Если известно, что именно заключено в черном ящике (например, если мы знаем детальную схему включения сопротивлений, диодов и т. д.), то можно теоретически установить, каким будет передаточный импеданс.

Точно так же если рассматривать кристалл как систему зарядов и токов, то его можно характеризовать *функцией отклика*. Нас здесь будет интересовать в основном отклик такой системы на магнитное поле. В этом случае «выходом» служит намагниченность, а функцией отклика — *магнитная восприимчивость*. Точно вычислить магнитную восприимчивость фактически невозможно, поскольку система содержит примерно 10^{23} частиц. Поэтому обычно исходят из анализа измерений магнитной восприимчивости, по поведению которой устанавливают важнейшие процессы, протекающие в системе, а затем уже анализируют систему с учетом таких процессов. Для реализации такой программы мы должны знать, какие процессы в системе возможны и как они влияют на восприимчивость.

Для определения восприимчивости необходимо вычислить намагниченность, создаваемую приложенным магнитным полем. В общем случае магнитное поле может зависеть как от пространственных координат, так и от времени. Возникающая намагниченность также будет изменяться в пространстве и во времени. Если координатная зависимость приложенного поля характеризуется волновым вектором $\mathbf{q}$, а временная — частотой ω и если мы ограничимся намагниченностью с теми же волновым вектором и частотой, то получим *восприимчивость* $\chi(\mathbf{q}, \omega)$. Как мы вскоре увидим, намагниченность есть средний магнитный момент. Сам по себе магнитный момент — вполне определенная величина. Проблема состоит в вычислении его среднего значения. Для этого необходимо знать, какова вероятность того или иного состояния системы. Такая информация содержится в *функции распределения* системы.

Мы покажем в этой главе, что функция распределения зависит от полной энергии, или *гамильтониана* системы. Поэтому первое, с чего нужно начать при исследовании магнитных свойств, — это

установить, какие взаимодействия существенны для магнетизма. В гл. 2 мы рассмотрим вопрос о природе таких взаимодействий и выразим их в форме, которая облегчит их применение в последующих главах. Читателю следует иметь в виду, что содержание гл. 1 и 2 служит основой для теории, обсуждение которой начинается в гл. 3. Принцип подбора материала в первых двух главах станет ясным по мере изложения теории.

Если поле не зависит от времени, то можно предположить, что система находится в тепловом равновесии. В этом случае функцию распределения легко найти. В гл. 3 она используется для вычисления отклика невзаимодействующих моментов на статическое поле. Этот расчет позволяет найти восприимчивость $\chi(q, 0)$. В гл. 4 исследуется отклик $\chi(q, 0)$ системы взаимодействующих моментов на статическое поле в приближении случайных фаз.

Если поле зависит от времени, то для вычисления функции распределения необходимы соответствующие уравнения движения. Для локализованных моментов задача сводится к решению *уравнений Блоха*. В случае делокализованных моментов функция распределения может быть получена из *уравнения Больцмана*. В гл. 5 путем решения этих уравнений для слабо взаимодействующих систем получено выражение для обобщенной восприимчивости $\chi(q, \omega)$. Наконец, в гл. 6 исследуется обобщенная восприимчивость сильно взаимодействующих систем. Обобщенная восприимчивость интересна, в частности, потому, что сингулярностями этой функции определяется спектр магнитных возбуждений системы.

В последующих разделах настоящей главы вводятся основные величины, с которыми мы будем иметь дело в книге. Так как эти величины можно определять различными способами, читателю полезно ознакомиться с другими подходами. (В особенности можно рекомендовать классическую работу [1.1].)

1.1. МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ

Начнем с обсуждения магнитного момента. Чтобы увидеть, почему эта величина представляет особый интерес, рассмотрим классическую систему зарядов и токов. Такая система описывается уравнениями Максвелла. Соответствующие уравнения с учетом среды — так называемые *макроскопические уравнения Максвелла* — получаются из микроскопических уравнений усреднением по большому числу частиц. Микроскопическое уравнение, которое нас будет здесь интересовать, представляет собой закон Ампера в дифференциальной форме:

$$\nabla \times \mathbf{h} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t}. \quad (1.1)$$

Определим средние поля следующим образом:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{h} \rangle &\equiv \mathbf{B}, \\ \langle \mathbf{e} \rangle &\equiv \mathbf{E};\end{aligned}\tag{1.2}$$

здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по области, малой по сравнению с размерами образца, но достаточно большой, чтобы в ней содержалось много атомов.

Когда мы пишем $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ или $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, координата $\mathbf{r}$ относится к центру области, по которой проводится усреднение. Таким образом, первое равенство (1.2) можно написать в виде $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{h} \rangle_{\mathbf{r}}$. При этом предполагается, что изменение всех величин происходит на расстояниях, которые велики по сравнению с межатомными. Более подробно процесс усреднения обсуждается в разд. 1.2. С учетом (1.2) уравнение (1.1) можно записать в виде

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \langle \mathbf{j} \rangle + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}.\tag{1.3}$$

Теперь нужно вычислить среднюю плотность тока. Для этого разделим полную плотность тока на две части, одна из которых связана с электронами проводимости, а другая — с ионами. Усредненная величина электронного тока проводимости представляет собой *плотность свободного тока* $\mathbf{j}_{\text{free}}$.

Ионный ток тоже можно разделить на две части. Во-первых, ионы могут обладать электрическим дипольным моментом, который характеризуется *плотностью дипольного заряда* ρ_{dip} . Если плотность дипольного заряда зависит от времени, то существует *плотность поляризационного тока* $\mathbf{j}_{\text{pol}}$, удовлетворяющая уравнению непрерывности

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_{\text{pol}} = -\frac{\partial \rho_{\text{dip}}}{\partial t}.\tag{1.4}$$

Усредняя это уравнение и предполагая, что можно менять порядок операций усреднения и дифференцирования по времени и координатам, получаем

$$\left\langle \sum_{\text{ions}} \mathbf{j}_{\text{pol}} \right\rangle = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}.\tag{1.5}$$

Здесь сумма берется по ионам, находящимся внутри области усреднения, а $\mathbf{P}$ — вектор электрической поляризации, определяемый соотношением

$$\left\langle \sum_{\text{ions}} \rho_{\text{dip}} \right\rangle = -\nabla \cdot \mathbf{P}.$$

Во-вторых, вклад в плотность ионного тока дает внутреннее движение ионных электронов. Обозначив этот вклад $\mathbf{j}_{\text{mag}}$, в стационарном случае имеем $\nabla \cdot \mathbf{j}_{\text{mag}} = 0$. Эта плотность тока ответ-

ственна за *магнитный момент* иона m . Если R — радиус-вектор центра масс иона, то магнитный момент определяется как

$$\boxed{m = \frac{1}{2c} \int d\mathbf{r} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \mathbf{j}_{\text{mag}}.} \quad (1.6)$$

Существует удобное представление для $\mathbf{j}_{\text{mag}}$, удовлетворяющее соотношению (1.6) и обеспечивающее равенство нулю дивергенции тока:

$$\mathbf{j}_{\text{mag}} = -c\mathbf{m} \times \nabla f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), \quad (1.7)$$

где $f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ — произвольная гладкая функция, обращающаяся в нуль на ионном радиусе и нормированная на единицу. В этом случае

$$\left\langle \sum_{\text{ions}} \mathbf{j}_{\text{mag}} \right\rangle = c \left\langle \sum_{\text{ions}} \nabla f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \times \mathbf{m} \right\rangle = c \nabla \times \left\langle \sum_{\text{ions}} f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \mathbf{m} \right\rangle. \quad (1.8)$$

Средняя величина в правой части (1.8) есть намагниченность M , определяемая следующим образом:

$$M \equiv \left\langle \sum_{\text{ions}} f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \mathbf{m} \right\rangle. \quad (1.9)$$

Учитывая все это, мы можем написать уравнение (1.3) в виде

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{free}} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + 4\pi \nabla \times \mathbf{M} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (1.10)$$

Вводя величины

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}, \quad (1.11)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad (1.12)$$

получаем известный результат

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{free}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (1.13)$$

Таким образом, мы видим, что намагниченность, которая входит в макроскопические уравнения Максвелла, есть не что иное, как средний магнитный момент ионов, определяемый выражением (1.6).

В качестве примера использования определения (1.6) рассмотрим только электронные токи внутри иона, пренебрегая возможными ядерными токами. Тогда

$$\mathbf{j}_{\text{mag}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} e \mathbf{v}_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}). \quad (1.14)$$

где e — заряд электрона, равный $-|e|$, а $\mathbf{v}_\alpha$ — скорость электрона с номером α . Из формулы (1.6) получаем для полного магнитного момента иона

$$\mathbf{m} = \frac{e}{2c} \sum_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha}. \quad (1.15)$$

Вспоминая, что орбитальный угловой момент электрона определяется как

$$\mathbf{l}_{\alpha} = \mathbf{r}_{\alpha} \times m \mathbf{v}_{\alpha}, \quad (1.16)$$

получаем

$$\mathbf{m} = \sum_{\alpha} \frac{e}{2mc} \mathbf{l}_{\alpha}. \quad (1.17)$$

Поскольку $e = -|e|$, из (1.17) видно, что орбитальный магнитный момент электрона направлен противоположно его угловому моменту.

В дальнейшем нам будет удобнее использовать более общее определение магнитного момента, чем (1.6). Новое определение основано на энергии магнитной системы (она рассматривается в книге [1.2]). В этом вопросе имеется некоторая тонкость, связанная с самим понятием магнитной системы. Определим магнитную систему как систему, характеризующую плотностью ионного магнитного тока $\mathbf{j}_{\text{mag}}$. При таком определении, очевидно, исключаются свободные токи, создающие внешнее поле $\mathbf{H}$, в котором находится магнитный ион. Теперь нам нужно найти изменение энергии магнитной системы при включении поля $\mathbf{H}$. Изменение энергии обусловлено тем, что в силу тенденции к сохранению неизменной величины тока происходит изменение величины магнитного поля. Поскольку магнитное поле не производит работы над движущимися в нем зарядами, необходимо вычислить электрическое поле, которое возникает при изменении внешнего магнитного поля. Оно определяется из уравнения

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}. \quad (1.18)$$

За время δt поле $\mathbf{E}$ производит над токами в магнитной системе работу

$$\mathcal{W} = - \int (\mathbf{j}_{\text{mag}} \cdot \mathbf{E}) d\mathbf{r} \delta t. \quad (1.19)$$

Используя для $\mathbf{j}_{\text{mag}}$ выражение (1.7), интегрируя по частям и учитывая (1.18), получаем

$$\mathcal{W} = \int f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \mathbf{m} \cdot \delta \mathbf{H} d\mathbf{r}. \quad (1.20)$$

Если поле $\mathbf{H}$ однородно на расстояниях порядка размера иона, то $\delta \mathbf{H}$ можно вынести из-под знака интеграла. Так как $\mathbf{m}$ — по-

стоянная величина, а функция $f(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ нормирована на единицу, получаем

$$\mathcal{W} = \mathbf{m} \cdot \delta \mathbf{H}. \quad (1.21)$$

При этом изменение энергии магнитной системы равно $\delta E = -\mathcal{W}$. Таким образом, можно написать

$$\boxed{\mathbf{m} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}}}. \quad (1.22)$$

В рассмотренном случае магнитная система состояла из одного иона. Однако формулу (1.22) можно применять к любой системе. При этом нужно момент иона $\mathbf{m}$ заменить полным моментом $\mathbf{M}V$, где $\mathbf{M}$ — намагниченность, а V — объем системы. В качестве примера рассмотрим систему ионов, электронная плотность тока в которой описывается выражением (1.14). В однородном магнитном поле $\mathbf{H}$, которое можно выразить через вектор-потенциал $\mathbf{A}$ как $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, энергия такой системы будет иметь вид

$$E = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} e \phi_{\alpha}, \quad (1.23)$$

где ϕ_{α} — потенциал электрического поля иона. Мы видим, что магнитное поле $\mathbf{H}$ не входит явно в выражения для энергии, однако в действительности скорость является функцией поля. Хотя общая задача определения зависимости полной энергии от поля довольно сложна, в данном случае эту зависимость можно найти, если выразить энергию через канонические координаты системы. Это связано с тем, что в медленно меняющемся однородном поле обобщенные импульсы сохраняются. Энергия, выраженная через обобщенные координаты, совпадает с функцией Гамильтона. По указанной причине в выражении (1.22) часто вместо энергии E пишут *гамильтониан* $\mathcal{H}$.

В гл. 2 мы покажем, что гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_{\alpha} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \sum_{\alpha} e \phi_{\alpha}. \quad (1.24)$$

Подставив сюда вектор-потенциал в виде $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}$, получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m} - \sum_{\alpha} \frac{e}{2mc} (\mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{p}_{\alpha}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{\alpha} (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_{\alpha})^2 + \\ + \sum_{\alpha} e \phi_{\alpha}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Дифференцируя выражение (1.25) по $\mathbf{H}$ и учитывая, что обобщенный импульс есть $\mathbf{p}_\alpha = m\mathbf{v}_\alpha + (e/c)\mathbf{A}$, приходим к выражению (1.15).

1.2. НАМАГНИЧЕННОСТЬ

Намагниченность получается в результате усреднения магнитных моментов ионов по области пространства, достаточно большой, чтобы такое усреднение имело смысл, но малой по сравнению с пространственными неоднородностями в системе. Для выполнения усреднения нам необходимо знать распределение ионных токов, которое в общем случае неизвестно. В этом состоит принципиальная трудность теории магнетизма. В реальной системе движение заряда в некоторой области определяется зарядами и токами всей системы; таким образом, мы приходим к задаче многих тел. Исторически сложились два подхода к этой проблеме: метод локализованных моментов и метод делокализованных моментов. Выбор того или иного метода зависит от природы вещества и зачастую сделать его бывает трудно.

В некоторых случаях функция распределения тока локализована внутри ячейки кристаллической решетки. В таких случаях ионный магнитный момент является относительно хорошо определенной величиной и взаимодействие с внешними зарядами и токами может быть выражено через этот момент. Такой подход приводит к понятию *спинового гамильтониана*, которое оказывается крайне полезным. В других случаях мы предполагаем, что распределение токов связано со свободными электронами. Хотя электроны находятся внутри кристаллической решетки, тот факт, что они могут рассматриваться как «газ», приводит к определенным упрощениям. Учитывая два типа распределения тока — соответствующее локализованным электронам и соответствующее свободным электронам, — мы можем приступить к определению среднего момента. Вычисление средних величин основано на аппарате статистической механики. Так как здесь мы не имеем возможности развивать такой аппарат, результаты будут вводиться в дальнейшем *ad hoc*; подробное изложение можно найти в книгах по статистической физике [1.3].

Если система обладает трансляционной инвариантностью, то статистическое среднее по всем элементарным ячейкам кристаллической решетки эквивалентно среднему по времени по одной ячейке. В выражение для этого среднего входит вероятность некоторого определенного распределения тока в системе. Например, в случае магнитного диэлектрика среднее по ячейке есть среднее для магнитного иона. Если ион имеет h электронов, то состояние иона в классической физике характеризуется $6h$ координатами и импульсами ($q_1, \dots, q_{3h}, p_1, \dots, p_{3h}$). Чтобы найти намагниченность, нужно умножить магнитный момент, являющийся функцией всех

координат и импульсов, на вероятность нахождения системы в состоянии $(q_1, \dots, p_1, \dots)$ и проинтегрировать по всем координатам и импульсам. Эта вероятность зависит от окружения иона, которое определяет температуру T . В большинстве случаев это температура кристаллической решетки, в которой находится ион. Равновесной функцией распределения тогда будет функция распределения Больцмана $\exp(-\beta \mathcal{H}_{\text{ion}})$, где $\mathcal{H}_{\text{ion}}$ — классический гамильтониан для иона, а $\beta = 1/k_B T$. Таким образом, равновесная намагниченность N/V ионов в единице объема определяется выражением

$$M = \frac{N}{V} \langle m \rangle = \frac{N}{V} \cdot \frac{\int \dots \int m \exp(-\beta \mathcal{H}_{\text{ion}}) dq_1 \dots dp_1 \dots}{\int \dots \int \exp(-\beta \mathcal{H}_{\text{ion}}) dq_1 \dots dp_1 \dots}. \quad (1.26)$$

Интересно отметить, что классическая процедура усреднения приводит к выводу об отсутствии магнетизма в термодинамическом равновесии. Причина этого заключается в том, что интегралы по импульсам в выражении (1.26) берутся в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, поэтому добавление вектор-потенциала меняет импульсы, но не меняет пределы интегрирования. Поскольку вектор-потенциал всегда входит в подынтегральное выражение как аддитивная добавка к импульсу, заменой переменных его всегда можно исключить. В качестве примера рассмотрим статистическую сумму для одного электрона в магнитном поле:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp \{ -\beta [p_x - (e/c) A_x]^2 / 2m + \dots \}. \quad (1.27)$$

Введем величину

$$u = p_x - \frac{e}{c} A_x, \dots, \quad (1.28)$$

где $\mathbf{A}$, вообще говоря, может быть функцией $\mathbf{r}$. Тогда

$$Z = V \int_{-\infty}^{\infty} du dv dw \exp \{ -\beta (u^2 + v^2 + w^2) / 2m \}. \quad (1.29)$$

Последнее выражение не зависит от $\mathbf{A}$, поэтому производная Z по полю $\mathbf{H}$, которая, как можно показать, пропорциональна намагниченности, равна нулю. Полученный результат известен как *теорема Ван Леевен*; из нее следует, что необходимо учитывать дискретность собственных значений, а следовательно, и квантовую природу системы. Физический смысл этого интересного результата состоит в следующем [1.1]. Электроны в магнитном поле движутся по круговым орбитам в плоскости, перпендикулярной полю. Те электроны, орбиты которых замкнуты, дают

вклад в диамагнитный момент, а электроны, пересекающие границу, имеют разорванные орбиты; в результате, передвигаясь вдоль границы, они создают парамагнитный момент. Оказывается, что парамагнитный момент как раз компенсирует диамагнитный момент. Этот результат не зависит ни от размеров, ни от природы границы.

В квантовой механике магнитная система описывается гамильтонианом $\mathcal{H}$ с собственными функциями ψ и собственными значениями E . Полный магнитный момент системы, находящейся в состоянии ψ , согласно (1.22), есть

$$MV = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}}. \quad (1.30)$$

Полученный результат можно записать в более удобной форме. Для этого сначала продифференцируем по $\mathbf{H}$ уравнение для собственных значений

$$(\mathcal{H} - E)\psi = 0, \quad (1.31)$$

что дает

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}} - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}}\right)\psi = -(\mathcal{H} - E)\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{H}}. \quad (1.32)$$

Образовав скалярное произведение с ψ и используя эрмитовость $\mathcal{H}$, найдем

$$\begin{aligned} \left\langle \psi \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}} \right| \psi \right\rangle - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}} &= -\left\langle \psi | (\mathcal{H} - E) \left| \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{H}} \right\rangle = \right. \\ &= -\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{H}} | (\mathcal{H} - E) | \psi \right\rangle^* = 0. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Таким образом,

$$MV = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}} \right| \psi \right\rangle, \quad (1.34)$$

и мы приходим к определению *оператора магнитного момента*

$$\boxed{\mathcal{M} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}}}. \quad (1.35)$$

Везде в дальнейшем под $\mathcal{M}$ мы будем понимать оператор.

Поскольку приведенный выше вывод не зависит от конкретного вида гамильтониана и его собственных функций, результат (1.35) является совершенно общим. Например, оператор магнитного момента частицы, описываемой нерелятивистским шредингеровским гамильтонианом (1.25), есть

$$\mathcal{M}_z = \frac{e}{2mc}(xp_y - yp_x) - \frac{He^2}{4mc^2}(x^2 + y^2) = \frac{e}{2c}(x\dot{y} - y\dot{x}). \quad (1.36)$$

Для релятивистского электрона, описываемого уравнением Дирака (которое будет кратко обсуждаться в гл. 2), магнитный момент имеет вид

$$\mathcal{M}_z = -\frac{e}{2}(\alpha_x y - \alpha_y x). \quad (1.37)$$

Поскольку α представляют собой 4×4 -матрицы, действующие как на состояния с отрицательной энергией, так и на состояния с положительной энергией, физический смысл оператора (1.37) не ясен. Однако если применить к этому оператору преобразование, разделяющее положительные и отрицательные энергетические состояния, то мы увидим, что вклад от спина в магнитный момент появляется автоматически.

Чтобы найти намагниченность, следует вычислить среднее значение оператора магнитного момента. Если бы нам была известна волновая функция ψ , то сделать это было бы просто. Однако мы рассматриваем систему, имеющую температуру T , т. е. находящуюся в равновесии с некоторым термостатом; следовательно, в волновой функции ψ мы должны учитывать дополнительные степени свободы. Вместо этого мы воспользуемся волновой функцией ϕ , которая представляет собой собственную функцию изолированной магнитной системы, и учтем, что с течением времени эта волновая функция меняется, будучи лишь приближенной собственной функцией. Тогда для нахождения температурного среднего от оператора $\mathcal{M}$ мы должны определить математическое ожидание этого оператора в некотором состоянии и затем усреднить его по всем состояниям, которые проходит система с течением времени. При этом удобно разложить волновую функцию $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ по произведениям одночастичных волновых функций. Обозначив такое произведение через ϕ_k , получим

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sum_k c_k(t) \phi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.38)$$

где $c_k(t)$ — зависящие от времени коэффициенты разложения.

В некоторый более поздний момент времени t' по отношению к моменту t система будет описываться функцией $\phi(t')$. Вероятность того, что система находится в данном состоянии, пропорциональна числу проходов системы через это состояние в единицу времени. Вместо того чтобы рассматривать одну систему в различные моменты времени, можно рассматривать $\mathcal{N}$ тождественных систем в один момент времени. Таким образом, вместо усреднения по времени мы можем усреднять по ансамблю из $\mathcal{N}$ систем. Предположим, что волновая функция для n -й системы есть

$$\phi^n(t) = \sum_k c_k^n(t) \phi_k. \quad (1.39)$$

Тогда средний магнитный момент этой системы имеет вид

$$\mathcal{M}^n = \int \phi^n(t)^* \mathcal{M} \phi^n(t) d\tau, \quad (1.40)$$

где $d\tau \equiv d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$. Среднее по ансамблю запишется следующим образом:

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n \mathcal{M}^n. \quad (1.41)$$

Используя формулы (1.39) и (1.40), можно переписать равенство (1.41) в виде

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \sum_{k,k'} \rho_{k'k} \mathcal{M}_{kk'} = \text{Tr} [\rho \mathcal{M}], \quad (1.42)$$

где

$$\mathcal{M}_{kk'} = \int \varphi_k^* \mathcal{M} \varphi_{k'} d\tau,$$

а

$$\rho_{kk'} \equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n c_k^n(t)^* c_{k'}^n(t) \quad (1.43)$$

по определению есть *матрица плотности*.

Матрицу плотности также можно определить с помощью ее уравнения движения. Используя уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \phi^n(t)^*}{\partial t} = -\mathcal{H} \phi_-^n(t)^*, \quad (1.44)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi^n(t)}{\partial t} = \mathcal{H} \phi^n(t), \quad (1.45)$$

получаем уравнения для коэффициентов разложения. Учитывая (1.43), находим

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{k'k}}{\partial t} = - \sum_{k''} \rho_{k'k''} \mathcal{H}_{k''k} + \sum_{k''} \mathcal{H}_{k'k''} \rho_{k''k}, \quad (1.46)$$

или

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho]}. \quad (1.47)$$

Как мы покажем ниже, такая форма уравнения движения для матрицы плотности наиболее удобна, поскольку при использовании теории возмущений это уравнение можно решить методом последовательных приближений.

Заметим, что равенство (1.42) определяет магнитный момент, усредненный по всей системе. Если нас интересует намагниченность в точке $\mathbf{r}$, то можно записать

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} [\mu_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \mu_{\alpha}]. \quad (1.48)$$

Так как δ -функция имеет размерность обратного объема, $\mathcal{M}(\mathbf{r})$ представляет собой оператор магнитного момента единицы объема; через μ_α обозначен оператор магнитного момента, связанный с α -м электроном. Заметим, что, поскольку μ_α — функция $\mathbf{r}_\alpha$ и $\mathbf{p}_\alpha$, необходимо симметризовать произведение. Теперь можно обобщить выражение (1.42), записав

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \text{Tr} \{ \rho \mathcal{M}(\mathbf{r}) \}. \quad (1.49)$$

1.3. ОБОБЩЕННАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Когда речь идет о *восприимчивости*, мы обычно имеем в виду среду, в которой отклик в каком-то смысле пропорционален воздействию. Если среда линейна, то отклик прямо пропорционален воздействию. Если же среда нелинейна, то отклик зависит также от более высоких степеней воздействия, однако для достаточно малых воздействий отклик хорошо описывается линейной восприимчивостью. Теория линейного отклика обычно вполне удовлетворительна, поскольку пространственные и временные изменения магнитного поля, как правило, достаточно малы. Нелинейные эффекты становятся существенными, когда мы имеем дело с явлениями гистерезиса или поглощением большой мощности в магнитных материалах. В большинстве случаев мы будем иметь дело с теорией линейного отклика. В этом разделе мы определим линейную восприимчивость, зависящую от волнового вектора и частоты, и исследуем некоторые ее свойства.

Рассмотрим намагниченность $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, связанную с данным магнитным полем $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$. Разложение в ряд Фурье этих величин имеет вид

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \int d\Omega \mathbf{M}(\mathbf{k}, \Omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \Omega t)}, \quad (1.50)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{q}} \int d\omega \mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.51)$$

где использованы соотношения

$$\int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = V \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (1.52)$$

$$\int dt e^{-i(\Omega - \Omega')t} = 2\pi \delta(\Omega - \Omega'), \quad (1.53)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.54)$$

Здесь $\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ — символ Кронекера, а $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — дельта-функция Дирака.

Определим теперь обобщенную восприимчивость, зависящую от волнового вектора и частоты:

$$M_{\nu}(k, \Omega) = \sum_q \int d\omega \sum_{\mu} \chi_{\nu\mu}(k, q; \Omega, \omega) H_{\mu}(q, \omega), \quad (1.55)$$

где ν и μ — координаты x, y, z .

Удобнее переписать (1.55), используя диады

$$M(k, \Omega) = \sum_q \int d\omega \chi(k, q; \Omega, \omega) \cdot H(q, \omega).$$

Вообще говоря, $\chi(k, q; \Omega, \omega)$ зависит от конкретного вида поля $H(r, t)$ или $H(q, \omega)$, т. е. восприимчивость является функционалом поля. Восприимчивость — тензор; кроме того, поскольку намагниченность не обязательно находится в фазе с полем, восприимчивость — комплексная величина. Подставив выражение для $M(k, \Omega)$ в (1.50), получим

$$M(r, t) = \frac{1}{2\pi V} \sum_k \int d\Omega \sum_q \int d\omega \chi(k, q; \Omega, \omega) \times \\ \times H(q, \omega) e^{i(k \cdot r - \Omega t)}, \quad (1.56)$$

или

$$M(r, t) = \iint dr' dt' \times \\ \times \left\{ \left[\frac{1}{2\pi V} \sum_k \int d\Omega \sum_q \int d\omega \chi(k, q; \Omega, \omega) e^{i k \cdot (r - r')} \cdot e^{-i \Omega(t - t')} \right] \times \right. \\ \left. \times e^{i(k - q) \cdot r'} e^{-i(\Omega - \omega)t'} \right\} \cdot H(r', t'), \quad (1.57)$$

где величина в квадратных скобках определяет пространственно-временную плотность восприимчивости $\chi(r, r'; t, t')$.

Если магнитная среда обладает трансляционной инвариантностью, то восприимчивость должна быть функцией только $r - r'$. Из выражения для восприимчивости видно, что при этом величина q равна k . Более того, можно показать, что в случае стационарной среды временная зависимость также сводится к зависимости от $t - t'$. При этом монохроматическому возбуждению отвечает монохроматический отклик с той же частотой, т. е. $\Omega = \omega$. Таким образом, при выполнении названных условий восприимчивость имеет вид

$$\chi(k, q; \Omega, \omega) = \chi(q, \omega) \Delta(k - q) \delta(\Omega - \omega).$$

Следовательно,

$$M(r, t) = \iint dr' dt' \chi(r - r', t - t') \cdot H(r', t'), \quad (1.58)$$

где

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{q}} \int d\omega \chi(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} e^{-i\omega(t - t')}, \quad (1.59)$$

а ее фурье-образ есть

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \int d(t - t') \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \times \\ \times e^{i\omega(t - t')}. \quad (1.60)$$

Более общее выражение для восприимчивости требуется в том случае, когда трансляционная инвариантность нарушается примесями. Такая ситуация возникает, например, при рассмотрении отклика типичного парамагнетика.

Ввиду столь общей природы восприимчивости неудивительно, что существует ряд важных теорем, касающихся этой величины. Мы сейчас рассмотрим три из них. Первая теорема известна как *соотношения Крамерса—Кронига*; они связывают вещественную и мнимую части восприимчивости. Вторая — *флуктуационно-диссипационная теорема* — связывает восприимчивость с тепловыми флуктуациями намагниченности. Наконец, мы выведем так называемое *соотношение Онсагера*, касающееся симметрии тензора восприимчивости.

1.3.1. СООТНОШЕНИЯ КРАМЕРСА—КРОНИГА

Вследствие общих свойств функции

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi'(\mathbf{q}, \omega) + i\chi''(\mathbf{q}, \omega),$$

ее вещественная $\chi'(\mathbf{q}, \omega)$ и мнимая $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ части связаны на вещественной оси ω интегральными соотношениями, известными как *соотношения Крамерса—Кронига*, или *дисперсионные соотношения*. Рассмотрим *линейную стационарную* (и трансляционно-инвариантную, хотя это не является необходимым условием) среду. В таком случае функция $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ связана с $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ соотношением (1.60). Если выполняется принцип *причинности*, то $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = 0$ при $t < t'$. Таким образом, интегрирование по времени в соотношении (1.60) производится от 0 до ∞ , т. е.

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \int_0^{\infty} dt \chi(\mathbf{q}, t) e^{i\omega t}. \quad (1.61)$$

Поэтому $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ — комплексная функция ω , которая не имеет особенностей на концах вещественной оси, если интеграл

$$\int_0^{\infty} \chi(\mathbf{q}, t) dt$$

конечен. Указанное условие эквивалентно предположению, что полный отклик системы на полное конечное возбуждение конечен. Конечные значения $\chi(q, \omega)$ на концах вещественной оси совпадают с вещественной частью восприимчивости $\chi'(q, \infty)$. Тот факт, что $\chi''(q, \omega)$ обращается в нуль при $\omega \rightarrow \infty$, ясен из следующих рассуждений. Как мы увидим в гл. 5, скорость поглощения энергии магнитной системой пропорциональна $\omega \chi''(q, \omega)$. Чтобы она оставалась конечной при $\omega \rightarrow \infty$, величина $\chi''(q, \omega)$ должна стремиться к нулю при $\omega \rightarrow \infty$. Этот же результат может быть получен и из допущения о конечности отклика.

Для обращения в нуль вещественной части восприимчивости при $\omega \rightarrow \infty$ нет причин. Поэтому мы определим $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi'(q, \omega) = \chi(q, \infty)$. Величина $\chi(q, \omega) - \chi(q, \infty)$ представляет собой комплексную функцию, обращающуюся в нуль на концах вещественной оси. Из теории комплексного переменного известно, что функция $\chi(q, z) - \chi(q, \infty)$, где z — комплексная переменная, аналитична в верхней полуплоскости. Тогда, согласно теореме о вычетах,

$$\oint_C \frac{\chi(q, z) - \chi(q, \infty)}{z - \omega} dz = 0, \quad (1.62)$$

где контур C простирается вдоль вещественной оси от $-\infty$ до $+\infty$ и замыкается в верхней полуплоскости. Воспользовавшись понятием *главного значения*, интеграл (1.62) можно записать следующим образом:

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(q, \omega') - \chi(q, \infty)}{\omega' - \omega} d\omega' - i\pi [\chi(q, \omega) - \chi(q, \infty)] = 0. \quad (1.63)$$

Приравняв нулю отдельно вещественную и мнимую части, получим

$$\chi'(q, \omega) - \chi(q, \infty) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\chi''(q, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (1.64)$$

$$\chi''(q, \omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\chi'(q, \omega') - \chi(q, \infty)}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (1.65)$$

Этот результат весьма интересен. Действительно, поскольку величина χ'' пропорциональна спектру поглощения среды, из соотношения (1.64) следует, например, что статическую восприимчивость можно получить интегрированием по всему спектру поглощения. Экспериментально в некоторых случаях именно таким образом и определяют статическую восприимчивость вещества.

1.3.2. ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННАЯ ТЕОРЕМА

Как известно, частицы в коллоидном растворе совершают броуновское движение, т. е. движутся хаотично (нерегулярно) из-за столкновений с молекулами жидкости. Предположим теперь, что эти частицы заряжены и мы пытаемся сообщить им ускорение, приложив внешнее электрическое поле. В результате соударений с молекулами частицы испытывают сопротивление, величина которого пропорциональна их скорости. Таким образом, механизм, обуславливающий случайные флуктуации положения частиц, также ответствен за их отклик на внешнее воздействие. Соотношение между откликом системы и спектром ее тепловых флуктуаций называется *флуктуационно-диссипационной теоремой*. Это соотношение является весьма общим, но мы будем рассматривать только его приложения к магнитным системам.

Рассмотрим линейно-поляризованное магнитное поле с амплитудой $H_1 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, осциллирующее с частотой ω в направлении μ , т. е. $H_1 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cos \omega t$. Поскольку мы имеем дело с линейной системой, справедлив принцип суперпозиции. Поэтому, если известен отклик среды на данное поле, можно рассчитать отклик на произвольное поле. Отклик в направлении ν на такое воздействие дается выражением (1.55). Так как

$$H_\mu(\mathbf{q}', \omega') = \frac{\pi H_1 V}{2} [\Delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \delta(\omega' + \omega) + \Delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \delta(\omega' - \omega) + \Delta(\mathbf{q}' + \mathbf{q}) \delta(\omega' + \omega) + \Delta(\mathbf{q}' + \mathbf{q}) \delta(\omega' - \omega)], \quad (1.66)$$

получаем

$$M_\nu(\mathbf{k}, \Omega) = \frac{\pi H_1 V}{2} [\chi_{\nu\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}; \Omega, -\omega) + \chi_{\nu\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}; \Omega, \omega) + \chi_{\nu\mu}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}; \Omega, -\omega) + \chi_{\nu\mu}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}; \Omega, \omega)]. \quad (1.67)$$

Вычислим теперь $M_\nu(\mathbf{k}, \Omega)$, используя метод, рассмотренный в разд. 1.2. Намагниченность есть

$$M_\nu(\mathbf{r}, t) = \text{Tr} \{ \rho \mathcal{M}_\nu(\mathbf{r}) \}. \quad (1.68)$$

Хотя ρ — функция времени, мы не станем выписывать эту зависимость в явной форме по причине, которая станет понятной позже. Так как зависящее от времени поле нарушает термодинамическое равновесие, необходимо найти ρ . Запишем полный гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (1.69)$$

где $\mathcal{H}_1 = - \int d\mathbf{r} \mathcal{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$. В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= -H_1 \int d\mathbf{r} \mathcal{M}_\mu(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cos \omega t = \\ &= -\frac{H_1}{2} [\mathcal{M}_\mu(\mathbf{q}) + \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \cos \omega t. \end{aligned} \quad (1.70)$$

Уравнение движения для матрицы плотности имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1]. \quad (1.71)$$

Удобно ввести величину

$$\rho(t) \equiv \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \rho \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right). \quad (1.72)$$

Дифференцируя (1.72) и используя (1.71), получаем

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[\rho(t), \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \mathcal{H}_1 \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \right]. \quad (1.73)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\rho(t) = \rho(-\infty) + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \left[\rho(t'), \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t'}{\hbar}\right) \mathcal{H}_1 \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}_0 t'}{\hbar}\right) \right] dt'. \quad (1.74)$$

Если взаимодействие включается адиабатически, то $\rho(-\infty) = \rho_0$, где $\rho_0 = \exp(-\beta\mathcal{H}_0)/Z$ — равновесная матрица плотности, а $Z = \text{Tr} \{ \exp(-\beta\mathcal{H}_0) \}$. Преобразуем (1.74), используя (1.70) и заменяя ρ внутри коммутатора на ρ_0 ; тогда имеем

$$\begin{aligned} \rho \simeq \rho_0 - i \frac{H_1}{2\hbar} \int_0^\infty \left\{ \rho_0, \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}_0 t'}{\hbar}\right) [\mathcal{M}_\mu(\mathbf{q}) + \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \times \right. \\ \left. \times \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t'}{\hbar}\right) \right\} \cos \omega(t - t') dt'. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Выражение для намагниченности следует из формулы (1.68). Если система упорядочена в отсутствие внешнего магнитного поля, то $\text{Tr} \{ \rho_0 \mathcal{M}_\nu \} \equiv M_\nu(-\infty) \neq 0$. В этом случае отклик системы определяется разностью $M_\nu(\mathbf{r}, t) - M_\nu(-\infty)$, обусловленной наложением внешнего поля. В дальнейшем мы будем рассматривать $M_\nu(\mathbf{r}, t)$ как отклик на приложенное поле; тогда

$$\begin{aligned} M_\nu(\mathbf{r}, t) = -i \frac{H_1}{2\hbar} \times \\ \times \text{Tr} \left\{ \int_0^\infty \left\{ \rho_0, \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}_0 t'}{\hbar}\right) [\mathcal{M}_\mu(\mathbf{q}) + \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \times \right. \right. \\ \left. \times \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t'}{\hbar}\right) \right\} \mathcal{M}_\nu(\mathbf{r}) \right\} \times \\ \times \cos \omega(t - t') dt'. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Вычислим фурье-образ этого выражения:

$$M_v(k, \Omega) = -i \frac{\pi H_1}{2\hbar} \text{Tr} \left\{ \int_0^\infty [\rho_0, \mathcal{M}_\mu(q, -t')] \mathcal{M}_v(k) \right\} e^{i\omega t'} dt' + \\ + \delta(\Omega + \omega) + (\text{Члены, содержащие } -q \text{ и } -\omega). \quad (1.77)$$

Здесь $\mathcal{M}_\mu(q, t)$ определяется так же, как в (1.72). Дельта-функция, содержащая частоты, получается за счет линейаризации выражения для ρ , где следует заменить ρ на ρ_0 внутри коммутатора.

Поменяв теперь местами в выражении (1.77) интеграл и знак следа и используя инвариантность следа относительно циклической перестановки, получим

$$\text{Tr} \left\{ \int_0^\infty [\rho_0, \mathcal{M}_\mu(+q, -t')] \mathcal{M}_v(k) \right\} e^{-i\omega t'} dt' = \\ = \int \langle [\mathcal{M}_\mu(q, -t'), \mathcal{M}_v(k)] \rangle e^{-i\omega t'} dt'. \quad (1.78)$$

Сравнивая полученное выражение для $M_v(k, \Omega)$ с выражением (1.67), находим

$$\chi_{v\mu}(k, q; \Omega, \omega) = \frac{i}{\hbar V} \int_0^\infty \langle [\mathcal{M}_v(k, t), \mathcal{M}_\mu(-q)] \rangle e^{i\omega t} dt \delta(\Omega - \omega). \quad (1.79)$$

Поскольку q -компонента приложенного поля связана с $-q$ -компонентой восприимчивости, рассмотрим величину $\chi_{v\mu}(q, q, \omega)$, которую обозначим как $\chi_{v\mu}(q, \omega)$; тогда

$$\chi_{v\mu}(q, \omega) = \frac{i}{\hbar V} \int_0^\infty \langle [\mathcal{M}_v(q, t), \mathcal{M}_\mu(-q)] \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (1.80)$$

Величина

$$(i/\hbar) \langle [\mathcal{M}_v(q, t), \mathcal{M}_\mu(-q)] \rangle,$$

или эквивалентная ей величина

$$\frac{i}{\hbar} \text{Tr} \{ [\mathcal{M}_\mu(-q), \rho_0] \mathcal{M}_v(q, t) \},$$

в литературе называется *функцией отклика* системы. Восприимчивость можно записать и как интеграл по всему временному интервалу, умножая подынтегральное выражение на тета-функцию $\theta(t)$, которая равна единице для $t > 0$ и нулю для $t < 0$.

Произведение функции отклика и тета-функции называют двух-временной запаздывающей функцией Грина (см. [1.4]):

$$\langle\langle \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) \rangle\rangle \equiv -\langle[\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})]\rangle \theta(t).$$

Такие функции очень полезны для вычисления термодинамических свойств, но эти вопросы уже выходят за рамки настоящей книги.

Поскольку функция отклика не имеет классического аналога и не является наблюдаемой величиной, более удобно установить связь восприимчивости с *корреляционной функцией* $\langle\{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \times \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})\}\rangle$, где $\{\dots\}$ обозначает симметризованное произведение, определяемое следующим образом:

$$\{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})\} \equiv \frac{1}{2}[\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) + \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t)].$$

Чтобы установить связь между корреляционной функцией и функцией отклика, рассмотрим их фурье-образы

$$f_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle[\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})]\rangle e^{i\omega t} dt, \quad (1.81)$$

$$g_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})\}\rangle e^{i\omega t} dt. \quad (1.82)$$

Можно переписать (1.81), используя следующее соотношение:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i\omega t} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \text{Tr} \left\{ \exp(-\beta \mathcal{H}_0) \mathcal{M}_\mu(\mathbf{q}) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}) \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \right\} e^{i\omega t} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \text{Tr} \left\{ \exp(-\beta \mathcal{H}_0) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0(t-i\hbar\beta)}{\hbar}\right) \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}) \exp\left[\frac{-i\mathcal{H}_0(t-i\hbar\beta)}{\hbar}\right] \times \right. \\ & \quad \left. \times \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) \right\} e^{i\omega t} = e^{-\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) \rangle e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

Поэтому

$$f_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q}) \rangle e^{i\omega t}. \quad (1.84)$$

Из определения $g_{\nu\mu}$ видно, что эта величина связана с $f_{\nu\mu}$ соотношением

$$g_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) = (\hbar/2i) \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2) f_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.85)$$

Мы можем также найти связь $f_{\nu\mu}$ с восприимчивостью, разбив интеграл по времени следующим образом:

$$\begin{aligned} f_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) = & \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt \langle [\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \rangle e^{i\omega t} + \\ & + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 dt \langle [\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \rangle e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Если теперь произвести замену переменных $t \rightarrow -t$ во втором интеграле и учесть, что, согласно (1.80), $\chi_{\mu\nu}(-\mathbf{q}, -\omega) = \chi_{\mu\nu}^*(\mathbf{q}, \omega)$, то получим

$$\begin{aligned} f_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) &= [\chi_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_{\mu\nu}^*(\mathbf{q}, \omega)] V, \\ g_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) &= (\hbar V/2i) \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2) [\chi_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega) - \chi_{\mu\nu}^*(\mathbf{q}, \omega)]. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})\} \rangle_s e^{i\omega t} = \hbar V \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2) \chi_{\nu\mu}''(\mathbf{q}, \omega)_s,$$

(1.87)

где индекс s означает симметричную часть тензора восприимчивости.

Результат (1.87) как раз и есть искомое соотношение. Из него следует, что компонента Фурье корреляционной функции пропорциональна мнимой части восприимчивости. Мы специально провели здесь вывод подробно, поскольку в дальнейшем будем часто ссылаться на этот результат.

1.3.3. СООТНОШЕНИЕ ОНСАГЕРА

В общем случае магнитная система находится во внешнем поле $\mathbf{H}$, поэтому $\mathcal{H}_0$, а следовательно, и функция отклика являются функциями этого поля. В 1931 г. Онсагер показал, что микроскопическая обратимость требует одновременного обращения и магнитного поля, и времени. Обращенный по времени оператор $\bar{A}$ определяется следующим образом:

$$\langle n | \bar{A} | m \rangle = \langle Tn | A | Tm \rangle^*, \text{ или } \bar{A} = T^{-1} A T, \quad (1.88)$$

где T — оператор обращения времени.

В частности, если оператор явно зависит и от времени, и от функции Гамильтона $\mathcal{H}_0$, то

$$\overline{A(t, \mathcal{H}_0)} = \overline{A(-t, \mathcal{H}_0)}.$$

$$\begin{aligned} \langle [\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \rangle &= \sum_n \langle n | \rho_0(\mathcal{H}_0) [\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] | n \rangle = \\ &= \sum_n \langle Tn | \rho_0(\mathcal{H}_0) T \overline{[\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})]} T^{-1} Tn \rangle = \\ &= \sum_n \langle n | T^{-1} \rho_0(\mathcal{H}_0) T \overline{[\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})]} | n \rangle^* = \\ &= \sum_n \langle n | \rho_0(\overline{\mathcal{H}_0}) [\overline{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, -t, \overline{\mathcal{H}_0})}, \overline{\mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})}] | n \rangle^* = \\ &= \sum_n \langle \rho_0(\overline{\mathcal{H}_0}) [\overline{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, -t, \overline{\mathcal{H}_0})}, \overline{\mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})}] n | n \rangle = \\ &= \sum_n \langle n | [\overline{\mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})}^\dagger, \overline{\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, -t, \overline{\mathcal{H}_0})}^\dagger] \rho_0(\overline{\mathcal{H}_0}) | n \rangle. \end{aligned}$$

Оператор магнитного момента эрмитов и меняет знак при обращении времени, $\overline{\mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})}^\dagger = -\mathcal{M}_\mu(\mathbf{q})$, так что

$$\begin{aligned} &\langle [\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] \rangle = \\ &= \sum_n \langle n | \rho_0(\overline{\mathcal{H}_0}) [\mathcal{M}_\nu(\mathbf{q}, t, \overline{\mathcal{H}_0}), \mathcal{M}_\mu(-\mathbf{q})] | n \rangle. \end{aligned}$$

Отсюда получаем соотношение, известное как соотношение Онсагера:

$$\boxed{\chi_{\nu\mu}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{H}) = \chi_{\mu\nu}(-\mathbf{q}, \omega, -\mathbf{H}).} \quad (1.89)$$

Из (1.89) непосредственно следует, что диагональные компоненты тензора восприимчивости должны быть четными функциями поля.

1.4. ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ

Магнетизм, в частности в металлах, — явление многочастичное, поэтому часто статьи начинаются со вторично-квантованного гамильтониана. В этом разделе мы вкратце опишем метод вторичного квантования и его применение к системе свободных электронов. Мы используем эти результаты позже, в частности, при выводе гамильтонианов Андерсона и Хаббарда.

Начнем с рассмотрения системы N взаимодействующих частиц, описываемых гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N T(\mathbf{r}_i, \dot{\mathbf{r}}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.90)$$

Многочастичная волновая функция $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \mathcal{H} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (1.91)$$

Разложим теперь волновую функцию ψ по произведениям одночастичных волновых функций, характеризующихся квантовыми числами E_i :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sum_{(E_1, \dots, E_N)} c(E_1, \dots, E_N, t) \varphi_{E_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{E_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{E_N}(\mathbf{r}_N); \quad (1.92)$$

здесь сумма берется по всем возможным наборам квантовых чисел. Статистическая природа частиц отражена в коэффициентах $c(E_1, \dots, E_N, t)$; например, если частицы — бозоны, то знак коэффициента инвариантен относительно перестановки частиц $c(E_1, \dots, E_k, \dots, E_i, \dots, E_N, t) = c(E_1, \dots, E_i, \dots, E_k, \dots, E_N, t)$ (1.93)

и данное состояние может быть занято любым числом частиц. Если частицы — фермионы, то

$$c(E_1, \dots, E_k, \dots, E_i, \dots, E_N, t) = -c(E_1, \dots, E_i, \dots, E_k, \dots, E_N, t), \quad (1.94)$$

т. е. в данном состоянии может находиться не более одной частицы.

Нам в основном придется иметь дело с электронами, которые являются фермионами, поэтому необходимо следить за знаком минус, возникающим при перестановке двух электронов. Задача существенно упрощается благодаря использованию метода второго квантования.

Коэффициенты в разложении функции ψ зависят от N квантовых чисел. Столь же успешно, однако, мы могли бы выбрать коэффициенты, зависящие от числа электронов в каждом возможном состоянии, т. е. вместо набора N чисел $\{E_1, \dots, E_N\}$ можно использовать бесконечный набор чисел $\{n_1, \dots, n_\infty\}$, где для фермионов $n = 0$ или 1 . При этом, однако, надо проявлять осторожность. Например, предположим, что электрон с координатой $\mathbf{r}_i$ находится в состоянии E_i , а электрон с координатой $\mathbf{r}_k$ — в состоянии E_k . При этом описание с помощью чисел заполнения будет таким же, как и в том случае когда электрон

Рассмотрим теперь, как на него действует оператор a_k . Если $n_k = 0$, то a_k можно полностью прокоммутировать со всеми операторами вплоть до «вакуума», действуя на который a_k дает нуль. Положим $n_k = 1$. Теперь оператор a_k можно прокоммутировать со всеми операторами до тех пор, пока он не дойдет до $a_k^\dagger$:

$$a_k |n_1, \dots, n_k, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^{\sum_k} (a_1^\dagger)^{n_1} \dots a_k a_k^\dagger \dots (a_\infty^\dagger)^{n_\infty} |0\rangle. \quad (1.100)$$

Здесь $\sum_k = n_1 + n_2 + \dots + n_{k-1}$ учитывает все изменения знака, которые появляются, пока a_k доходит до $a_k^\dagger$. Используем теперь равенство $a_k a_k^\dagger = 1 - a_k^\dagger a_k$. Во втором члене a_k опять можно прокоммутировать со всеми операторами вплоть до вакуума, что и дает нуль. Таким образом, получим

$$a_k |n_1, \dots, n_k, \dots, n_\infty\rangle = \begin{cases} 0, & n_k = 0, \\ (-1)^{\sum_k} |n_1, \dots, n_k - 1, \dots, n_\infty\rangle, & n_k = 1. \end{cases} \quad (1.101)$$

Аналогично

$$a_k^\dagger |n_1, \dots, n_k, \dots, n_\infty\rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_k} |n_1, \dots, n_k + 1, \dots, n_\infty\rangle, & n_k = 0, \\ 0 & n_k = 1. \end{cases} \quad (1.102)$$

Так как можно показать, что собственное значение произведения операторов $a_k^\dagger a_k$ есть n_k , эти результаты можно упростить, записав

$$\begin{aligned} a_k |n_1, \dots, n_k, \dots, n_\infty\rangle &= (-1)^{\sum_k} \sqrt{n_k} |n_1, \dots, n_k - 1, \dots, n_\infty\rangle, \\ a_k^\dagger |n_1, \dots, n_k, \dots, n_\infty\rangle &= (-1)^{\sum_k} \sqrt{n_k + 1} |n_1, \dots, n_k + 1, \dots, n_\infty\rangle. \end{aligned} \quad (1.103)$$

Учитывая установленные свойства гильбертова пространства, используем теперь коэффициенты разложения $f(n_1, \dots, n_\infty, t)$ для определения абстрактного вектора состояния

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{(n_1, \dots, n_\infty)} f(n_1, \dots, n_\infty, t) |n_1, \dots, n_\infty\rangle. \quad (1.104)$$

Причина такого определения станет понятна при рассмотрении уравнения движения этого вектора. Дифференцируя по времени, получаем

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = i\hbar \sum_{(n_1, \dots, n_\infty)} \frac{\partial f(n_1, \dots, n_\infty, t)}{\partial t} |n_1, \dots, n_\infty\rangle. \quad (1.105)$$

Для вычисления вернемся к уравнению Шредингера в реальном пространстве

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(r_1, \dots, r_N, t)\rangle &= \\
 &= i\hbar \sum_{(n_1, \dots, n_\infty)} \frac{\partial f(n_1, \dots, n_\infty, t)}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{E_1}(r_1) & \dots & \varphi_{E_1}(r_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{E_N}(r_1) & \dots & \varphi_{E_N}(r_N) \end{vmatrix} = \\
 &= \mathcal{H} \sum_{(n_1, \dots, n_\infty)} f(n_1, \dots, n_\infty, t) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{E_1}(r_1) & \dots & \varphi_{E_1}(r_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{E_N}(r_1) & \dots & \varphi_{E_N}(r_N) \end{vmatrix}. \quad (1.106)
 \end{aligned}$$

Умножим слева на сопряженный детерминант Слэтера, соответствующий некоторому набору чисел заполнения $\{n_1, \dots, n_\infty\}$. Тогда в левой части получим

$$i\hbar \frac{\partial f(n_1, \dots, n_\infty, t)}{\partial t}. \quad (1.107)$$

Рассмотрим одночастичные члены в правой части уравнения (1.106), возникающие за счет члена $T(\dot{r}_i)$ в гамильтониане (1.90). Запишем детерминант Слэтера в виде

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P \varphi_{E_1}(r_1) \varphi_{E_2}(r_2) \dots \varphi_{E_N}(r_N), \quad (1.108)$$

где P — оператор перестановки электронов, а p — число таких перестановок. Тогда матричный элемент примет вид

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{N!} \sum_i \sum_{\{n'_1, \dots, n'_\infty\}} \sum_{P, P'} (-1)^{p+p'} f(n'_1, \dots, n'_\infty, t) \times \\
 &\quad \times \int P \varphi_{E_1}^*(r_1) \dots T(\dot{r}_i) P' \varphi_{E_1}(r_1) \dots dr_1 \dots dr_N. \quad (1.109)
 \end{aligned}$$

Так как $T(\dot{r}_i)$ — одночастичный оператор, набор чисел $\{n'_1, \dots, n'_\infty\}$ не может отличаться от исходного набора $\{n_1, \dots, n_\infty\}$ более чем на два числа. В частности, пусть набор $\{n'_1, \dots, n'_\infty\}$ содержит состояние E_l , а набор $\{n_1, \dots, n_\infty\}$ — состояние E_k . Суммы по i , P и P' дают $N!$, так что остается

$$\sum_{k, l} (-1)^{\Sigma_k + \Sigma_l} \int dr \varphi_{E_k}^*(r) T(\dot{r}) \varphi_{E_l}(r) f(n_1, \dots, n_k - 1, n_l + 1, \dots, n_\infty, t). \quad (1.110)$$

Следовательно,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \sum_{\{n_1, \dots, n_\infty\}} \sum_{k, l} \langle k | T | l \rangle \times \\ \times f(n_1, \dots, n_k = 0, \dots, n_l = 1, \dots, n_\infty, t) (-1)^{\sum_k + \sum_l} \times \\ \times |n_1, \dots, n_k = 1, \dots, n_l = 0, \dots, n_\infty\rangle + \\ + (\text{Члены взаимодействия}). \quad (1.111)$$

Вспомним из предыдущего, что

$$(-1)^{\sum_k + \sum_l} |n_1, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_\infty\rangle = \\ = a_k^\dagger a_l |n_1, \dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots, n_\infty\rangle. \quad (1.112)$$

Подставляя это выражение в уравнение для $\partial |\psi(t)\rangle / \partial t$, можно увидеть, что сумма по $\{n_1, \dots, n_\infty\}$ дает как раз $|\psi(t)\rangle$. Повторяя те же рассуждения для членов парного взаимодействия, находим

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H} |\psi(t)\rangle, \quad (1.113)$$

где

$$\mathcal{H} = \sum_{k, l} \langle k | T | l \rangle a_k^\dagger a_l + \\ + \frac{1}{2} \sum_{k, l, s, t} \langle kl | T | st \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger a_s a_t. \quad (1.114)$$

Таким образом, мы пришли к важному результату: в пространстве чисел заполнения вектор состояния $|\psi(t)\rangle$, определенный выше, удовлетворяет также уравнению типа уравнения Шредингера с вторично-квантованным гамильтонианом. Легко показать, что матричные элементы таких вторично-квантованных операторов между состояниями чисел заполнения совпадают с матричными элементами (обычных) операторов между обычными состояниями.

Так как нам часто будут встречаться вторично-квантованные операторы, разработаем метод их получения. Для этой цели удобно определить так называемый *полевой оператор* в гильбертовом пространстве

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) a_k. \quad (1.115)$$

Здесь опять $\varphi_k(\mathbf{r})$ есть полный набор одночастичных состояний, характеризуемых квантовыми числами k , а a_k — фермионные операторы, введенные выше. Для вторичного квантования одночастичного оператора, такого, как, например, $T(\mathbf{r}_i)$, запишем $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}$, заключим оператор между $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r})$ и проинтегри-

руем по всему пространству. Для двухчастичного оператора, такого, как $V(r_i, r_j)$, положим $r_i \rightarrow r$; $r_j \rightarrow r'$, заключим его между $\psi^+(r) \psi^+(r')$ и $\psi(r') \psi(r)$ и проинтегрируем по dr и dr' .

Пример. Вырожденный электронный газ. В качестве примера найдем в представлении вторичного квантования гамильтониан для газа электронов, движущихся в поле равномерно распределенного положительного заряда. Полный гамильтониан запишем в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el-el} + \mathcal{H}_{el-n} + \mathcal{H}_{n-n}. \quad (1.116)$$

Электрон-электронная часть гамильтониана есть

$$\mathcal{H}_{el-el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\exp(-\mu |r_i - r_j|)}{|r_i - r_j|}, \quad (1.117)$$

где экранирующий множитель введен из соображений математического удобства. Взаимодействие электронов с положительным фоном описывается выражением

$$\mathcal{H}_{el-n} = -e^2 \sum_i \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} \exp(-\mu |r_i - r'|) dr', \quad (1.118)$$

где $\rho(r)$ — плотность положительных зарядов; при однородном распределении заряда имеем

$$\rho(r) = N/V. \quad (1.119)$$

Таким образом, $\mathcal{H}_{el-n}$ запишется в виде

$$\mathcal{H}_{el-n} = -e^2 \left(\frac{N}{V} \right) \sum_i \int \frac{\exp(-\mu |r_i - r'|)}{|r_i - r'|} dr'. \quad (1.120)$$

Если μ^{-1} намного меньше размера L образца, то можно заменить под интегралом dr' на $d(r' - r_i)$; тогда

$$\mathcal{H}_{el-n} = -e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}. \quad (1.121)$$

Наконец, для собственной энергии фона имеем

$$\mathcal{H}_{n-n} = -\frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} e^{-\mu |r - r'|} dr dr' = \frac{e^2}{2} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}. \quad (1.122)$$

Мы должны теперь решить, какие функции выбрать в качестве базисных для полевого оператора. Так как собственные функции газа свободных электронов — плоские волны, используем их в качестве базисных функций. Эти состояния характеризуются волновым вектором k и спиновым квантовым числом σ . Таким образом,

$$\psi(r) = \sum_{k, \sigma} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k \cdot r)} \eta_{\sigma} a_{k\sigma}, \quad (1.123)$$

где

$$\eta_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \eta_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.124)$$

Заметим, что

$$\int \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} = N. \quad (1.125)$$

Так как члены $\mathcal{H}_{e1-n}$ и $\mathcal{H}_{n-p}$ не содержат координат электронов, они прямо переносятся в гильбертово пространство. Кинетическая энергия электрон-электронной части гамильтониана будет описываться выражением

$$\sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (1.126)$$

Для кулоновского взаимодействия имеем

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{2} \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \sum_{\mathbf{k}'', \sigma''} \sum_{\mathbf{k}''', \sigma'''} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}')} \frac{e^{-\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ & \times e^{i(\mathbf{k}''' \cdot \mathbf{r}' + \mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r})} \eta_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \eta_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \eta_{\sigma''}(\mathbf{r}) \eta_{\sigma'''}(\mathbf{r}') a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}''\sigma''} a_{\mathbf{k}'''\sigma'''} = \\ & = \frac{e^2}{2} \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \sum_{\mathbf{k}''\sigma''} \sum_{\mathbf{k}'''\sigma'''} \delta_{\sigma\sigma''} \delta_{\sigma'\sigma'''} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \times \\ & \times e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'' - \mathbf{k}''') \cdot \mathbf{r}} \frac{e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}''') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \cdot e^{-\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \cdot a_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}''\sigma''} a_{\mathbf{k}'''\sigma'''}. \end{aligned} \quad (1.127)$$

Если снова рассматривать $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ как независимые переменные, то интегрирование в (1.127) дает

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \sum_{\mathbf{k}''\sigma''} \sum_{\mathbf{k}'''\sigma'''} \delta_{\sigma, \sigma''} \delta_{\sigma', \sigma'''} \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'' - \mathbf{k}''') \times \\ & \times \frac{4\pi}{(\mathbf{k}' - \mathbf{k}''')^2 + \mu^2} \cdot a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}''\sigma''} a_{\mathbf{k}'''\sigma'''}. \end{aligned} \quad (1.128)$$

Обозначая $\mathbf{k}' - \mathbf{k}''' \equiv \mathbf{q}$ и объединяя все члены, получаем полный гамильтониан в представлении вторичного квантования

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} \times \\ & \times a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}', \sigma'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} - \frac{e^2 N^2}{2V} \frac{4\pi}{\mu^2}. \end{aligned} \quad (1.129)$$

Удобно ввести «радиус» электрона r_0 с помощью соотношения

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{V}{N}. \quad (1.130)$$

Определим также безразмерные величины $r_0/a_0 = r_s$ и $V_0/r_0^3 \equiv \Omega$, где $a_0 = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус. Так как 1 ридберг = $= me^4/2\hbar^2 = e^2/2a_0$, гамильтониан, выраженный в ридбергах, имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{r_s^2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (r_0 k)^2 a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{r_s \Omega} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{r_0^2 (q^2 + \mu^2)} \times \\ \times a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}', \sigma'} a_{\mathbf{k}, \sigma} - \frac{N^2}{r_s \Omega} \frac{4\pi}{(r_0 \mu)^2}. \quad (1.131)$$

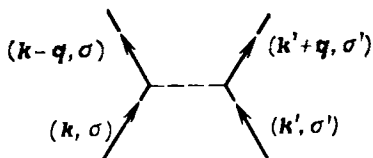
Заметим, что электрон-электронное взаимодействие для $\mathbf{q} = 0$ дает член, пропорциональный N^2 , который сокращается с вкладом от положительного фона, а также член, пропорциональный N , который обращается в нуль в силу условия $\mu^{-1} \ll L$. Таким образом, окончательно получаем

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}', \sigma'} a_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (1.132)$$

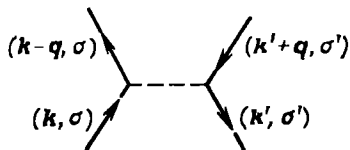
где

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \left(\frac{r_0 k}{r_s} \right)^2 \quad \text{и} \quad V(\mathbf{q}) = 4\pi/[r_s \Omega (r_0 q)^2].$$

Помимо преимуществ, связанных с учетом статистики частиц, формализм вторичного квантования имеет также удобную графическую интерпретацию. Например, рассмотренный выше член взаимодействия соответствует уничтожению двух частиц в состояниях $(\mathbf{k}, \sigma)$ и $(\mathbf{k}', \sigma')$ и рождению двух частиц в состояниях $(\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \sigma')$ и $(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma)$. Его можно представить графически в виде



Вообще говоря, имеется также и взаимодействие частица—дырка



Ниже мы увидим, что дальний магнитный порядок можно представить как когерентное состояние электронов и дырок, подобно сверхпроводимости, которую можно представить как когерентное состояние электронов.

Пример. Зеемановское взаимодействие. Применим формализм вторичного квантования для описания взаимодействия спина электрона с магнитным полем $H \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$. В следующей главе мы покажем, что это взаимодействие имеет вид

$$\mathcal{H} = \mu_B \sigma_z H \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}),$$

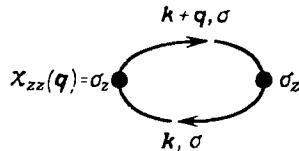
где μ_B — магнетон Бора, а σ_z — матрица Паули

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Используя полевые операторы (1.123), получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \frac{1}{2} \mu_B H \sum_{\mathbf{k}} & (a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow} - a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \downarrow} + \\ & + a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \downarrow}). \end{aligned}$$

Поскольку в этом простом примере $\mathcal{H}_0 = 0$, а $\sigma_z(t) = \sigma_z$, продольная восприимчивость, соответствующая (1.80), сводится к члену $\langle a_{\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow} \rangle$, диаграммное представление которого имеет вид



В более сложных ситуациях удобно различным приближениям сопоставлять соответствующие диаграммы.

Глава 2

МАГНИТНЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН

Магнитные свойства, которые мы будем рассматривать, в основном обязаны своим происхождением электронам. В этой главе мы введем гамильтониан, описывающий магнитные свойства системы электронов. Начнем с рассмотрения одного электрона. Экспериментально было найдено, что электрон обладает собственным магнитным моментом и *спином*. Существование такого момента непосредственно вытекает из релятивистского рассмотрения, следовательно, мы должны использовать релятивистское описание движения электрона. Такое описание дается *уравнением Дирака*. Мы ограничимся обсуждением того, как из уравнения Дирака можно получить спин и спин-орбитальное взаимодействие (подробное рассмотрение см. в книге [2.1]).

2.1. УРАВНЕНИЕ ДИРАКА

Релятивистская теория электрона должна быть построена таким образом, чтобы координаты и время входили в нее симметричным образом. Если начать с общего волнового уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

в котором слева стоит первая производная по времени, то гамильтониан должен содержать лишь первые производные по координатам, т. е. должен быть линейным относительно импульсов. Поэтому предположим, что гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta mc^2, \quad (2.2)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ и β — произвольные коэффициенты. Наложив определенные требования на решение (2.1), получаем условия для $\boldsymbol{\alpha}$ и β . Эти условия удовлетворяются следующим представлением для $\boldsymbol{\alpha}$ и β :

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

где σ_i — матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad 1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

Таким образом, волновая функция ψ должна быть четырехкомпонентной. Две компоненты соответствуют решениям с положи-

тельной энергией и две — с отрицательной. Дырки в спектре отрицательной энергии отвечают позитронам, а для их образования необходима энергия порядка mc^2 .

Из лагранжева формализма следует, что для учета внешнего электромагнитного поля с вектор-потенциалом $\mathbf{A}$ и скалярным потенциалом ϕ необходимо произвести замену $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$ и $E \rightarrow E + e\phi$. Тогда уравнение Дирака принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[c\alpha \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \beta mc^2 + e\phi \right] \psi. \quad (2.5)$$

Поскольку энергия, связанная с магнитными явлениями, намного меньше mc^2 , удобно разделять решения с положительной и отрицательной энергиями. Это делается при помощи канонического преобразования Фолди и Войтхузена (см., например, [2.2]). Окончательно гамильтониан для решений с положительной энергией имеет вид

$$\mathcal{H} = \left[mc^2 + \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{p^4}{8m^3c^2} \right] + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} - \\ - i \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{E} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \mathbf{E}. \quad (2.6)$$

Нас интересуют последние четыре члена в гамильтониане. Член $-(e\hbar/2mc)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H})$ соответствует взаимодействию спина электрона с внешним полем $\mathbf{H}$. Следующие два члена характеризуют спин-орбитальное взаимодействие. В случае стационарного вектор-потенциала и сферически симметричного скалярного потенциала $V(r)$ имеем $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ и

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} = -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -\frac{\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}),$$

где $\hbar \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

Эти два члена дают

$$\frac{e\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}). \quad (2.7)$$

Именно такой вид должно иметь выражение, описывающее взаимодействие спина электрона с полем, обусловленным орбитальным движением электрона; появившийся здесь дополнительный множитель $1/2$ связан с томасовской прецессией. Последний член в операторе (2.6), так называемый *дарвиновский член*, представляет собой поправку к кулоновскому взаимодействию за счет флуктуаций положения электрона, возникающих из-за компоненты с отрицательной энергией в волновой функции.

Член $p^4/8m^3c^2$ в выражении (2.6) очень мал, и в нашем случае им, как и дарвиновским членом, можно пренебречь. Если отсчитывать энергию от энергии массы покоя, то гамильтониан, описывающий магнитное поведение электрона, будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}) + \zeta (\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\sigma}), \quad (2.8)$$

где мы ввели параметр спин-орбитального взаимодействия

$$\zeta = \frac{e\hbar^2}{4m^2c^3} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}.$$

2.2. ИСТОЧНИКИ ПОЛЯ

Исследуя общий одноэлектронный гамильтониан, мы нашли, что взаимодействие электрона с его окружением описывается скалярным потенциалом ϕ и вектор-потенциалом $\mathbf{A}$. Оба этих потенциала — функции координат рассматриваемого электрона, а также координат и импульсов других частиц в системе, т. е. имеют вид $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots)$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots)$.

В данном разделе мы исследуем вид этих потенциалов в кристаллическом твердом теле. Наша цель — классифицировать все взаимодействия, дающие вклад в магнитные свойства твердых тел, чтобы впоследствии можно было использовать полученные здесь результаты.

2.2.1. ОДНОРОДНОЕ ВНЕШНЕЕ ПОЛЕ

Простейший вид имеют потенциалы, связанные с однородным внешним полем. Для электрического поля $\mathbf{E}$, однородного во всем пространстве, взаимодействие $e\phi$ принимает вид $-e(\mathbf{r} \cdot \mathbf{E})$, где $e\mathbf{r}$ — оператор электрического дипольного момента.

Для однородного магнитного поля $\mathbf{H}$ магнитный вектор-потенциал не определен однозначно. Удобно выбрать $\mathbf{A} = (1/2) [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]$. В этой калибровке $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Таким образом, выражение $(\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)^2/2m$ принимает вид

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]^2. \quad (2.9)$$

Первый член здесь — кинетическая энергия. Второй член — парамагнитный, так как величина $[\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = \hbar \mathbf{l}$ связана с орбитальным моментом электрона μ_l соотношением

$$\mu_l = \frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = -\frac{|e|\hbar}{2mc} \mathbf{l} = -\mu_B \mathbf{l}, \quad (2.10)$$

где

$$\mu_B \equiv \frac{|e|\hbar}{2mc}$$

— магнетон Бора. Поэтому второй член можно записать как $\mu_B \mathbf{l} \cdot \mathbf{H}$. Третий член — диамагнитный. Когда поле $\mathbf{H}$ направлено по оси z , т. е. $\mathbf{H} = H\hat{z}$, этот член переходит в $(e^2 H^2/8mc^2) \times (x^2 + y^2)$. Таким образом, полный гамильтониан электрона в однородном магнитном поле можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mu_B (\mathbf{l} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) + \zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \quad (2.11)$$

2.2.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ КВАДРУПОЛЬНОЕ ПОЛЕ

Рассмотрим потенциал поля, в котором находится электрон при движении вблизи ядра. Если предположить, что электрон не попадает в пространство, заполненное ядерными зарядами и токами, то $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|^{-1}$ можно разложить по сферическим гармоникам, что приводит к *мультипольному разложению*.

Сначала рассмотрим распределение заряда. Если $\rho(\mathbf{r}_n)$ — плотность заряда в точке $\mathbf{r}_n$ внутри ядра, то электростатический потенциал имеет вид

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_n \frac{\rho(\mathbf{r}_n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{Y_l^m(\theta, \varphi)}{(2l+1)r^{l+1}} \times \\ \times \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) Y_l^{m*}(\theta_n, \varphi_n) r_n^l. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Выписывая явно несколько первых членов, получаем

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \frac{Y_0^0(\theta, \varphi)}{r} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) Y_0^{0*}(\theta_n, \varphi_n) + \\ + 4\pi \sum_{m=-1}^1 \frac{Y_1^m(\theta, \varphi)}{3r^2} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) r_n Y_1^{m*}(\theta_n, \varphi_n) + \\ + 4\pi \sum_{m=-2}^2 \frac{Y_2^m(\theta, \varphi)}{5r^3} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) r_n^2 Y_2^{m*}(\theta_n, \varphi_n) + \dots \end{aligned} \quad (2.13)$$

Так как $Y_0^0(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, первый член принимает вид

$$\frac{1}{r} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) = \frac{Ze}{r}, \quad (2.14)$$

т. е. совпадает с полем точечного заряда, расположенного в *начале координат*. Используя теорему сложения для сферических функций

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) \cdot Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = P_l(\cos \theta_{12}), \quad (2.15)$$

представим второй член в виде

$$\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) \mathbf{r}_n. \quad (2.16)$$

Здесь интеграл — оператор электрического дипольного момента ядра. Если ядерные состояния обладают определенной четностью, то диагональные матричные элементы обращаются в нуль в силу симметрии. Третий член — *квадрупольный*.

Поскольку мы уже занялись вычислением матричных элементов квадрупольного члена, а также и других подобных операторов, стоит временно отвлечься, чтобы разработать метод приведения

таких операторов к виду, сильно упрощающему вычисление матричных элементов. Этот метод основан на трансформационных свойствах операторов.

Операторная эквивалентность. Рассмотрим поворот системы координат на угол θ вокруг оси $\hat{n}$. При этом волновая функция ψ в первоначальной системе координат связана с волновой функцией ψ' в повернутой системе координат унитарным преобразованием $R(\hat{n}, \theta)$. Удобно записать это преобразование в виде экспоненты с эрмитовым аргументом

$$R(\hat{n}, \theta) = \exp[iS(\hat{n}, \theta)].$$

Для бесконечно малых поворотов функция ψ' отличается от ψ на величину, пропорциональную θ . Если записать это как

$$\psi' - \psi = -i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}\psi, \quad (2.17)$$

то отсюда следует, что

$$R(n, \theta) = \exp(-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}). \quad (2.18)$$

Последнее равенство можно использовать для определения *углового момента* $\hbar\mathbf{J}$ системы. Именно угловой момент характеризует трансформационные свойства системы при повороте системы координат.

Пусть $|JM\rangle$ — собственная функция J^2 и J_z . Тогда

$$R|JM\rangle = \exp(-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J})|JM\rangle. \quad (2.19)$$

Подставляя тождество

$$\sum_{M'} |JM'\rangle \langle JM'| \equiv 1$$

в правую часть (2.19), получаем

$$\begin{aligned} R|JM\rangle &= \sum_{M'} \langle JM'| \exp(-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}) |JM\rangle |JM'\rangle = \\ &= \sum_{M'} D'_{MM'}(\alpha\beta\gamma) |JM'\rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Таким образом, оператор поворота переводит функцию $|JM\rangle$ в линейную комбинацию состояний $|JM'\rangle$, коэффициентами при которых являются матричные элементы оператора поворота $D'_{MM'}(\alpha, \beta, \gamma)$, где α, β, γ — углы Эйлера, определяющие поворот.

При повороте R оператор O преобразуется в оператор ROR^{-1} . Если оператор O задается $2J+1$ функцией $T_{JM}(M = -J, -J+1, \dots, J)$ и если он преобразуется по закону

$$RT_{JM}R^{-1} = \sum_{M'} D'_{MM'}(\alpha\beta\gamma) T_{JM'}, \quad (2.21)$$

то он называется *неприводимым тензорным оператором ранга J*. Может показаться, что это довольно специальное определение, однако многие операторы, встречающиеся в физике, — на самом деле тензорные операторы. Например, вектор — это тензор ранга 1, момент инерции и квадрупольный момент — тензоры ранга 2. Примером оператора, который может не быть тензором, служит обсуждавшийся выше оператор плотности.

Тензоры имеют собственную алгебру, содержащую различные теоремы. Одна из них — наиболее полезная для нас *теорема Вигнера—Эккарта*. Она утверждает, что матричный элемент тензорного оператора можно разложить на произведение двух частей, одна из которых содержит проекционные квантовые числа, но не зависит от самого тензора, а другая не содержит проекционных квантовых чисел и называется *приведенным матричным элементом*. Первая часть фактически представляет собой *коэффициент Клебша—Гордана*, используемый при сложении моментов. Таким образом,

$$\langle J'M' | T_{J''M''} | JM \rangle = C(JJ''J'; MM''M') \langle J' \| T_{J''} \| J \rangle, \quad (2.22)$$

где $C(JJ''J'; MM''M')$ — коэффициент Клебша—Гордана, а $\langle J' \| T_{J''} \| J \rangle$ — приведенный матричный элемент. Заметим, что если T' — тензорный оператор такого же ранга, как и T , то матричные элементы оператора T пропорциональны матричным элементам оператора T' . Этот результат имеет большое практическое значение при исследовании магнитного гамильтониана.

Вернемся к квадрупольным членам в $\phi(\mathbf{r})$. Так как операторы квадрупольного момента Q_2^M пропорциональны сферическим гармоникам, они являются, очевидно, тензорными операторами второго ранга. Мы также можем образовать тензор второго ранга из компонент полного ядерного момента $\mathbf{I}$. Таким образом, если

$$T_2^{+1} = Q_2^{+1} = \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_i z_i (x_i + iy_i), \quad (2.23)$$

где индекс i нумерует протоны, то мы получим

$$(T')_2^{+1} = \frac{\sqrt{6}}{2} (I_2 I^+ + I^+ I_2). \quad (2.24)$$

Заметим, что уравнение (2.24) записано в симметризованном виде, так как координаты, входящие в уравнение (2.23), коммутируют друг с другом, в то время как угловые моменты не коммутируют. Следовательно, чтобы сохранить эту симметрию, мы должны симметризовать соответствующий оператор. По теореме Вигнера—

Эккарта матричные элементы этих двух операторов должны быть пропорциональны. Таким образом,

$$\langle IM' | Q_2^{+1} | IM \rangle = \alpha \langle IM' | \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I^+ + I^+ I_z) | IM \rangle, \quad (2.25)$$

$$\langle IM' | Q_2^{+1} | IM \rangle = \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} (2M+1) \sqrt{(I-M)(I+M+1)} \delta_{M', M+1}. \quad (2.26)$$

Обычно матричный элемент $\langle II | Q_2^0 | II \rangle$ обозначается как eQ . Коэффициент пропорциональности тогда будет $eQ/I(2I-1)$.

Пока мы остаемся внутри пространства состояний, для которых I является хорошим квантовым числом, мы можем приравнять сами операторы. Тогда

$$Q_2^{+1} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I^+ + I^+ I_z); \quad (2.27)$$

аналогичные выражения получаются для других операторов. Соответствующий член в квадрупольном потенциале в этом случае имеет вид

$$- \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Y_2^{-1}(\theta, \varphi)}{r^3} \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I^+ + I^+ I_z). \quad (2.28)$$

Очевидно, что электронную часть мы могли бы теперь выразить через орбитальный угловой момент электронного состояния (см. [2.3, 2.4]). Таким образом,

$$e\phi(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 Q \xi \left[3(\mathbf{l} \cdot \mathbf{l})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{l}) - l(l+1)l(l+1) \right],$$

где ξ — постоянная, пропорциональная приведенному матричному элементу электронного углового момента.

Заметим, что квадрупольное поле ядра не действует на s -состояние электрона. Квадрупольное поле в общем случае мало по сравнению с другими полями, действующими на электроны. С точки зрения ядер, однако, это взаимодействие существенно. Если электрон находится в невырожденном состоянии, которое характеризуется орбитальными квантовыми числами l, m_l , а координатная ось выбрана вдоль главной оси тензора $l_\mu l_\nu$, то гамильтониан ядра имеет вид

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I-1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (2.29)$$

где

$$q = \xi \langle I_z^2 \rangle \quad \text{и} \quad \eta = \frac{(\langle I_x^2 \rangle - \langle I_y^2 \rangle)}{\langle I_z^2 \rangle}.$$

Аналогичное выражение для взаимодействия имеет место и при более общем распределении заряда. В этом случае величина q пропорциональна градиенту электрического поля, возникающему при таком распределении заряда.

2.2.3. МАГНИТНОЕ ДИПОЛЬНОЕ (СВЕРХТОНКОЕ) ПОЛЕ

Векторный потенциал, обусловленный ядерными токами, также можно представить в виде разложения

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}_n \frac{\rho(\mathbf{r}_n) \mathbf{v}(\mathbf{r}_n)}{c |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} = \\ &= \frac{1}{cr} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) \mathbf{v}(\mathbf{r}_n) + \frac{1}{2cr^3} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) \{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_n) \mathbf{v}(\mathbf{r}_n) + [\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}_n)] \mathbf{r}_n\} - \\ &\quad - \frac{\mathbf{r}}{r^3} \times \frac{1}{2c} \int d\mathbf{r}_n \rho(\mathbf{r}_n) [\mathbf{r}_n \times \mathbf{v}(\mathbf{r}_n)] + \dots \quad (2.30) \end{aligned}$$

Если распределение тока стационарно относительно осей углового момента, то первые два члена обращаются в нуль и остается только третий. Интеграл в этом члене — ядерный магнитно-дипольный момент μ_I , который связан с ядерным угловым моментом соотношением

$$\mu_I = g_N \mu_N \mathbf{I} = \gamma_N \hbar \mathbf{I},$$

где μ_N — ядерный магнетон, γ_N — ядерное гиромагнитное отношение, а g_N — значение g -фактора для ядра.

Заметим, что ядерный угловой момент $\mathbf{I}$ измеряется в единицах $\hbar$. Таким образом,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_I \times \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (2.31)$$

Подставляя (2.31) в выражение

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.32)$$

и замечая, что $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$, получаем

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \frac{[\mu_I \times \mathbf{r}] \cdot \mathbf{p}}{r^3} + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left[\frac{\mu_I}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mu_I) \mathbf{r}}{r^5} \right]. \quad (2.33)$$

Перестановка скалярного и векторного произведений во втором члене дает *орбитальное сверхтонкое взаимодействие*

$$2\mu_B \frac{(\mu_I \cdot \mathbf{l})}{r^3}. \quad (2.34)$$

Последний член в выражении (2.33), содержащий квадратные скобки, описывает *дипольное сверхтонкое взаимодействие*.

Если электрон находится в s -состоянии, то матричный элемент орбитального сверхтонкого взаимодействия обращается в нуль. Аналогично матричные элементы дипольного сверхтонкого взаимодействия также обращаются в нуль для s -электронов. Однако для

s-электронов существует другое взаимодействие, которое не включено в разложение (2.30), так как это разложение справедливо только для таких распределений заряда, которые обращаются в нуль вблизи ядра. Для его получения рассмотрим матричный элемент сверхтонкого взаимодействия для орбитального состояния электрона $\psi(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} & -\frac{e\hbar}{2mc} \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \\ & = -\frac{e\hbar}{2mc} \int_{r < R} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) - \\ & -\frac{e\hbar}{2mc} \int_{r > R} d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.35)$$

где интеграл в левой части берется по всему пространству. Радиус R определяет сферу, внутри которой содержится ядро. Вне сферы $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ имеет вид $[\boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{r}]/r^3$. Второй член в соотношении (2.35) дает дипольное сверхтонкое взаимодействие, введенное ранее. Дополнительное взаимодействие описывается первым членом, который можно записать как

$$-\frac{e\hbar}{2mc} \int_{r < R} d\mathbf{r} \nabla \cdot (\mathbf{A} \times \boldsymbol{\sigma}) |\psi(\mathbf{r})|^2 = -\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \int d\mathbf{S} \times \mathbf{A} |\psi(\mathbf{R})|^2. \quad (2.36)$$

Поскольку сфера интегрирования была выбрана таким образом, что она лежит вне ядра, $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ имеет вид $[\boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{R}]/R^3$. Так как функция $\psi(\mathbf{R})$ приблизительно постоянна на этой поверхности и равна $\psi(0)$, взаимодействие принимает вид

$$\begin{aligned} & -\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \int \frac{\mathbf{R} \times [\boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{R}]}{R^3} d\Omega |\psi(0)|^2 = \\ & = -\frac{8\pi}{3} \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_I |\psi(0)|^2 = \frac{16\pi}{3} g_N \mu_B \mu_N \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} |\psi(0)|^2. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Это — *контактное сверхтонкое взаимодействие*, которое часто записывают как оператор

$$(8\pi/3) g_N \mu_B \mu_N (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \delta(\mathbf{r}).$$

Суммируя полученные результаты, можно записать полное сверхтонкое взаимодействие:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hyper}} = & 2g_N \mu_B \mu_N \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})}{r^3} - g_N \mu_B \mu_N \cdot \boldsymbol{\sigma} \left[\frac{\mathbf{I}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}) \mathbf{r}}{r^5} \right] + \\ & + \frac{8\pi}{3} g_N \mu_B \mu_N (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}) \delta(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Гамильтониан (2.11) вместе с взаимодействиями (2.29) и (2.38) определяет поведение одного электрона вблизи ядра.

2.2.4. ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОНЫ ТОГО ЖЕ САМОГО ИОНА

Теперь рассмотрим влияние других электронов. Одним из наиболее важных источников электрического поля, которое чувствует ионный электрон, является кулоновское поле других электронов того же самого иона:

$$\phi(r) = \sum_i \frac{e}{|r - r_i|}. \quad (2.39)$$

В ионных кристаллах взаимодействие с этим полем приводит к появлению определенных уровней энергии. (Эти многоэлектронные состояния могут быть связаны с кулоновскими интегралами, что обсуждается, например, в книге [2.5].) При рассмотрении веществ со свободными электронами часто предполагается, что электроны испытывают кулоновское отталкивание только в том случае, если они оба оказываются в одной и той же ионной ячейке. Соответствующий такой ситуации гамильтониан будет рассмотрен ниже.

2.2.5. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Кулоновское взаимодействие между каждым электроном и другими зарядами, внешними по отношению к иону, описывается электростатическим потенциалом $V(r)$. В ионах группы железа магнитные электроны ($3d$ -электроны) являются самыми отдаленными, поэтому такой потенциал сильно действует на них. В случае редкоземельных ионов магнитные $4f$ -электроны окружены оболочками $5s^2 5p^6$ и менее подвержены воздействию потенциала.

Так как распределение заряда, связанное с соседними ионами, может перекрываться с распределением заряда интересующего нас электрона, полное рассмотрение этой проблемы очень сложно. Влияние распределения внешних зарядов соседних ионов (они называются *лигандами*) вычисляется при помощи *теории поля лигандов* [2.6]. Для наших целей достаточно рассматривать соседние ионы как точечные заряды; тогда задача решается при помощи *теории кристаллического поля*. Преимущество использования точечных зарядов заключается в том, что в этом случае потенциал $V(r)$ удовлетворяет уравнению Лапласа и может быть разложен в ряд по сферическим гармоникам:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{L'} \sum_{M'} A_{L'}^{M'} r^{L'} Y_{L'}^{M'}(\theta, \varphi). \quad (2.40)$$

Число членов, которые надо учитывать, резко сокращается по следующим причинам. Предположим, что мы рассматриваем ионы группы железа в кристаллическом поле. Тогда, естественно, нас в первую очередь будут интересовать матричные элементы вида $\int \chi^* V \psi d\tau$, где χ и ψ — волновые функции d -электронов. Так,

разложение плотности $\chi^*\psi$ по сферическим гармоникам не будет содержать членов с $L' > 4$, интегралы с $L' > 4$ обратятся в нуль вследствие ортогональности сферических гармоник. Аналогично обратятся в нуль интегралы от всех членов с четными L' в выражении для V . Член с $L' = 0$ обычно отбрасывается, потому что это аддитивная константа. Если мы рассматриваем несколько $3d$ -электронов внутри терма, то $L'_{\max}$ определяется значением L этого терма (например, $L' \leq 6$ для иона в F -состоянии).

Потенциальная энергия заряда q' в точке (r, θ, φ) в поле зарядов q , находящихся в вершинах куба на расстоянии d от начала координат, описывается выражением

$$V_c(r, \theta, \varphi) = D_4 \left\{ Y_4^0(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} [Y_4^4(\theta, \varphi) + Y_4^{-4}(\theta, \varphi)] \right\} + \\ + D_6 \left\{ Y_6^0(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}} [Y_6^4(\theta, \varphi) + Y_6^{-4}(\theta, \varphi)] \right\}, \quad (2.41)$$

где, например, $D_4 = (7/3) \sqrt{\pi} q q' (r^4/d^5)$ для координационного числа 6. Коэффициенты таких разложений были протабулированы Хатчингсом [2.7]. Потенциал можно выразить также и в декартовых координатах. Так, например, рассмотренный выше потенциал можно записать в виде

$$V_c(x, y, z) = C_4 \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + \\ + C_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + \right. \\ \left. + z^2 x^4 + z^2 y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right], \quad (2.42)$$

где $C_4 = \frac{35}{4} q q' / d^5$ для координационного числа 6.

Теперь перед нами встает проблема вычисления матричных элементов такого потенциала. Это легко сделать, используя метод эквивалентных операторов, в котором используется тот факт, что матричные элементы операторов, содержащих x , y и z из многообразия с заданными L или J , пропорциональны соответствующим операторам, которые содержат L_x , L_y и L_z , или J_x , J_y и J_z . Как было отмечено, тот факт, что операторы углового момента не коммутируют, требует некоторой осторожности при построении эквивалентных операторов. К счастью, для этого имеются таблицы (вероятно, наилучшие приведены в [2.7]). Например, внутри многообразия, где L — постоянная величина,

сумма потенциальных энергий всех электронов, дающих вклад в L , есть

$$\begin{aligned} \sum (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) &\Rightarrow \frac{\beta \bar{r}^4}{20} [35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + \\ &+ 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2] + \frac{\beta \bar{r}^4}{5} [(L^+)^4 + (L^-)^4] \equiv \\ &\equiv \frac{\beta \bar{r}^4}{20} O_4^0 + \frac{\beta \bar{r}^4}{4} O_4^4 = B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4, \quad (2.43) \end{aligned}$$

где $\bar{r}^4$ — среднее значение четвертой степени радиуса электрона. Операторы O_n^m часто встречаются в литературе. Для основного состояния постоянная β зависит от термина; для 2D - или 5D -терма $\beta = 2/63$.

Рассмотрим один $3d$ -электрон. Его терм 2D пятикратно вырожден по орбитальному моменту с состояниями ${}^2D(L_z, S_z)$. Матричные элементы потенциала V_c тогда имеют вид [2.7]:

$$\frac{\beta \bar{r}^4}{20} \begin{bmatrix} {}^2D(2) & {}^2D(1) & {}^2D(0) & {}^2D(-1) & {}^2D(-2) \\ \begin{matrix} 12 & 0 & 0 & 0 & 60 \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 72 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 60 & 0 & 0 & 0 & 12 \end{matrix} \end{bmatrix}. \quad (2.44)$$

Легко найти собственные значения и собственные функции:

<i>Энергия</i>	<i>Собственные функции</i>
$\frac{12}{5} \beta \bar{r}^4,$	$\begin{cases} {}^2D(1, S_z) \\ {}^2D(-1, S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [{}^2D(2, S_z) - {}^2D(-2, S_z)], \end{cases}$
$-\frac{18}{5} \beta \bar{r}^4,$	$\begin{cases} {}^2D(0, S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [{}^2D(2, S_z) + {}^2D(-2, S_z)]. \end{cases}$

Величина 6β часто записывается как Δ . Следовательно, мы находим, что терм 2D расщепляется на два состояния, отстоящие друг от друга на $C_4 \bar{r}^4 \Delta$. Заметим, что число C_4 может быть положительным или отрицательным в зависимости от конфигурации, как показано на рис. 2.1.

Характер такого расщепления зависит, очевидно, от симметрии кристаллического поля. Вот почему теория групп является мощным средством для определения вырождений, связанных с различными симметриями. Теория групп в применении к кристалли-

ческим волновым функциям подробно изложена в [2.8], однако имеет смысл сделать небольшое отступление и ввести теоретико-групповую терминологию и обозначения, которые время от времени будут встречаться в тексте.

Представления групп симметрии. Симметрия системы обычно определяется теми операциями, которые оставляют неизменными ее физические свойства. Например, в табл. 2.1 перечислены пре-

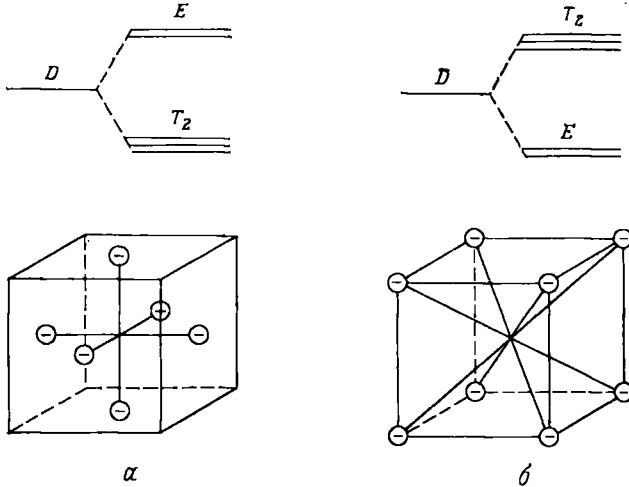


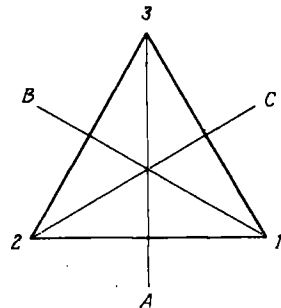
Рис. 2.1. Расщепление D -состояния в кубическом кристаллическом поле в случаях, когда координационное число равно шести (а) и восьми (б).

образования, оставляющие неизменным равносторонний треугольник. Набор операций симметрии, который удовлетворяет определенным условиям, называется *группой*. Чтобы использовать мощные теоремы теории групп, мы должны выбрать те операции симметрии, которые образуют группу.

Таблица 2.1

Операции симметрии, связанные с равносторонним треугольником

E	= тождественное преобразование
C_2^A	= поворот на π вокруг оси A
C_2^B	= поворот на π вокруг оси B
C_2^C	= поворот на π вокруг оси C
C_3^z	= поворот на $2\pi/3$ вокруг оси z
$(C_3^z)^2$	= поворот на $4\pi/3$ вокруг оси z



Эти операции можно представлять в виде матриц, которые описывают *преобразования координат* при операции симметрии. Так, если R представляет вращение, а t — трансляцию, то самое общее преобразование координат — это $x' = Rx + t$. Такой набор преобразований образует группу, называемую *пространственной группой*¹⁾. Вращательная часть, которая получается, если положить $t = 0$, сама образует группу, называемую *точечной группой*. Когда мы имеем дело с невзаимодействующими ионами, точечной группы достаточно для того, чтобы охарактеризовать свойства системы. Однако для взаимодействующих систем надо использовать полную пространственную группу. К счастью, благодаря тому что точечная группа в кристалле должна быть совместна с трансляционной симметрией, существуют только 32 такие группы (см. [2.8]). В частности, равносторонний треугольник характеризуется точечной группой, имеющей символ D_3 в обозначениях Шенфлиса или 32 в международных обозначениях.

Теперь рассмотрим *функцию*, вид которой зависит от того, как устроена система. Для примера представим себе систему из трех протонов, расположенных в вершинах правильного треугольника. Энергия электрона в таком окружении зависит от расположения протонов, но она не меняется при любой перестановке протонов. Заметим, что число таких перестановок равно $3! = 6$. Число операций симметрии, оставляющих треугольник инвариантным, также равно 6. Если какая-либо фигура характеризуется некоторым распределением тождественных частиц, то преобразования, которые оставляют ее инвариантной, не меняют и энергии взаимодействия этих частиц с какими-нибудь другими. Итак, удобно ввести новую группу, которая изоморфна группе преобразования координат и элементами которой являются операторы, действующие на *функцию*, а не на *координаты*. Эти операторы определяются следующим образом:

$$P_R f(x) \equiv f(R^{-1}x). \quad (2.45)$$

Конкретная функция, с которой мы будем иметь дело, — это энергия в операторном виде, или гамильтониан $\mathcal{H}$. Те преобразования симметрии, которые оставляют гамильтониан инвариантным, составляют группу уравнения Шредингера. Если оператор P_R оставляет $\mathcal{H}$ инвариантным, то он должен коммутировать с $\mathcal{H}$. Следовательно,

$$P_R \mathcal{H} \psi_n = \mathcal{H} P_R \psi_n = E_n P_R \psi_n. \quad (2.46)$$

Таким образом, любая функция $P_R \psi_n$, полученная действием оператора симметрии из группы уравнения Шредингера на соб-

¹⁾ В общем случае нужно принимать во внимание также и операцию отражения в плоскостях симметрии. — *Прим. перев.*

ственную функцию ψ_n , также будет собственной функцией, соответствующей той же энергии. Предположим, что состояние n характеризуется l_n -кратным вырождением. Тогда функция $P_R \psi_n$ должна быть линейной комбинацией l_n ортонормированных собственных функций, которые мы обозначим как $\psi_\mu^{(n)}$ ($\mu = 1, \dots, l_n$). Следовательно,

$$P_R \psi_\mu^{(n)} = \sum_{\nu=1}^{l_n} \Gamma^{(n)}(\mathbf{R})_{\mu\nu} \psi_\nu^{(n)}. \quad (2.47)$$

Коэффициенты преобразования составляют набор матриц, которые образуют *неприводимое представление* группы уравнения Шредингера. Более того, мы видим, что n -е представление связано с n -м собственным состоянием, и *размерность представления равна степени вырождения* данного состояния. Это представление неприводимо, так как всегда существует оператор из группы, который каждую функцию преобразует в любую другую. Если бы это было не так, то мы могли бы построить более узкий набор состояний, которые имели бы, вообще говоря, различные собственные значения, что противоречит нашему первоначальному предположению.

Если выполняется соотношение (2.47), то говорят, что функция $\psi^{(n)}$ «преобразуется по $\Gamma^{(n)}$ ». Поэтому собственные состояния с заданной энергией классифицируются по неприводимым представлениям. Кроме того, поскольку представления образованы собственными функциями, мы говорим, что l_n -кратно вырожденные собственные функции $\psi_\mu^{(n)}$ образуют *базис* l_n -мерного представления $\Gamma^{(n)}$ группы уравнения Шредингера.

Число и свойства неприводимых представлений, связанных с различными группами симметрии, сведены в так называемые *таблицы характеров*. Характером $\chi_n(\mathbf{R})$, связанным с оператором $\mathbf{R}$, принадлежащим n -му неприводимому представлению, называется просто след матрицы этого представления. Так,

$$\chi_n(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} \Gamma^{(n)}(\mathbf{R})_{\mu\mu}. \quad (2.48)$$

Одно из наиболее важных свойств теории групп — возможность определять неприводимые представления и их характеры без знания конкретного вида базисных функций. Таблица характеров для группы симметрии правильного треугольника D_3 приведена в табл. 2.2. Чтобы показать, как пользоваться таблицей характеров, предположим, что у нас есть один электрон, связанный, скажем, с ионным остовом, в результате чего возникают определенные собственные состояния. Так как система обладает полной вращательной симметрией, эти состояния обозначаются известным способом: s , p , d и т. д. Окружим нашу систему тремя протонами, расположенными в вершинах равностороннего треугольника. Симметрия этой системы D_3 . Из таблицы характе-

ров для D_3 следует, что собственные функции электрона теперь классифицируются по неприводимым представлениям A_1 , A_2 или E . Значение характера, связанного с единичным оператором E , дает степень вырождения различных представлений. Например, A_1 и A_2 — невырожденные состояния, а состояние E дважды вырождено.

Таблица 2.2

Таблица характеров точечной группы D_3

Группа симметрии D_3	Операции		
	E	$2C_3$	$3C_2$
Неприводимые представления	Характеры		
A_1	1	1	1
A_2	1	1	—1
E	2	—1	0

Соответствие между новыми и исходными состояниями зависит как от первоначальных состояний, так и от группы симметрии окружающей системы. К счастью, для большинства случаев эти разложения протабулированы. Например, из рис. 2.1 видно что D -состояние, будучи помещено в поле кубического кристалла, расщепляется на дублет, обозначенный E , и триплет, обозначенный T_2 . Теория групп, к сожалению, не дает последовательности состояний и относительную величину интервалов между ними. Такая информация может быть получена только прямыми вычислениями, как это делалось в начале главы.

Замораживание орбитального момента. Здесь удобно ввести одно общее свойство углового момента. Его можно сформулировать в виде теоремы:

Матричный элемент орбитального углового момента, взятый между двумя невырожденными состояниями, имеет произвольную фазу. В частности, он может быть чисто вещественным или чисто мнимым.

Для доказательства рассмотрим оператор обращения времени T , действующий на состояние ψ (см. [2.8, с. 141]). Если пренебречь спином, то $T\psi = \psi^*$. Более того, если гамильтониан системы эрмитов, то ψ^* имеет те же самые собственные значения, что и ψ , но если функция ψ невырожденна, то ψ и ψ^* должны быть линейно зависимыми, так что $\psi^* = c\psi$. Действуя на это соотношение оператором T еще раз, получим $\psi = |c|^2\psi$. Отсюда следует, что $|c|^2 = 1$, или $c = e^{i\varphi}$, где φ — любое вещественное число.

Теперь рассмотрим матричный элемент $\langle n | L | m \rangle$. Подставляя единичный оператор $T^{-1}T$, можно записать матричный элемент

в виде $\langle n | T^{-1} T L T^{-1} T | m \rangle$. При обращении времени оператор углового момента меняет знак, $T L T^{-1} = -L$, а поскольку справедливо также соотношение $\langle n | T^{-1} | m \rangle = \langle T n | m \rangle^*$, получаем

$$\langle n | L | m \rangle = -\exp[i(\varphi_n - \varphi_m)] \langle n | L | m \rangle^*.$$

Так как фазы произвольны, мы могли бы выбрать, например, $\varphi_n - \varphi_m = 0$; в этом случае матричный элемент имел бы знак, противоположный знаку комплексно-сопряженного элемента, т. е. был бы чисто мнимым. Если же $\varphi_n - \varphi_m = \pi/2$, то матричный элемент будет чисто вещественным.

Эта теорема имеет важное следствие.

Среднее значение L для невырожденных состояний равно нулю. Согласно теореме, если $|m\rangle = |n\rangle$, то матричный элемент $\langle n | L | n \rangle$ должен быть чисто мнимым. Но это физическая наблюдаемая величина, следовательно, она должна обращаться в нуль.

Таким образом, если кристаллическое поле обладает достаточно низкой симметрией, чтобы снять все орбитальное вырождение, то в первом приближении орбитальный момент равен нулю и мы говорим, что кристаллическое поле полностью *заморозило* его. Именно по этой причине статическая восприимчивость солей металлов группы железа обусловлена преимущественно спином.

2.2.6. ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Магнитные соседи, окружающие данный ион, дают вклад в вектор-потенциал в виде члена, аналогичного найденному выше выражению для электронно-ядерного магнитного взаимодействия. Если ионы обладают моментами μ_i , то диполь-дипольное взаимодействие имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \frac{1}{r_{ij}^3} [\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \hat{r}_{ij})(\mu_j \cdot \hat{r}_{ij})]. \quad (2.49)$$

Удобно разбить его на разные члены, смысл которых ниже станет очевидным:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{dip}} = g^2 \mu_B^2 \sum_{i > j} & \left[-\frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3} S_i^z S_j^z + \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{4 r_{ij}^3} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) - \right. \\ & - \frac{3}{2} \frac{\sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i\varphi_{ij}}}{r_{ij}^3} (S_i^z S_j^+ + S_i^+ S_j^z) - \\ & - \frac{3}{2} \frac{\sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{i\varphi_{ij}}}{r_{ij}^3} (S_i^z S_j^- + S_i^- S_j^z) - \\ & \left. - \frac{3}{4} \frac{\sin^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} (e^{-2i\varphi_{ij}} S_i^+ S_j^+ + e^{2i\varphi_{ij}} S_i^- S_j^-) \right], \quad (2.50) \end{aligned}$$

где θ_{ij} и φ_{ij} — углы, которые вектор $\mathbf{r}_{ij}$ образует с фиксированной системой координат.

2.2.7. ПРЯМОЙ ОБМЕН

Обменная энергия представляет собой вклад в энергию взаимодействия системы электронов, который обусловлен тем, что мы пользуемся антисимметризованными волновыми функциями вместо простого произведения одноэлектронных волновых функций. При некоторых условиях тот же результат можно получить при помощи простого произведения волновых функций отдельных электронов, если в гамильтониан добавить член обменного взаимодействия. Указанный эффект был открыт одновременно и независимо Дираком и Гейзенбергом в 1926 г. С тех пор в этой области была проделана огромная работа, в частности в отношении выбора подходящего гамильтониана (см. [2.9]). Здесь мы обсудим происхождение обмена и укажем те приближения, с помощью которых его можно представить эффективным гамильтонианом взаимодействия.

Начнем с рассмотрения двух электронов, взаимодействующих друг с другом и с фиксированным положительным точечным зарядом Ze . Предположим, что нам известны собственные функции одноэлектронного гамильтониана $\mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \sigma)$, и пока не будем учитывать спин-орбитальное взаимодействие. Тогда $\mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \sigma) = \mathcal{H}_0(\mathbf{r})$ и собственные функции можно записать в виде произведения орбитальной функции $\varphi_n(\mathbf{r})$ и спинора $\eta_\mu(\sigma)$. Изменения, вносимые спин-орбитальным взаимодействием, будут рассмотрены ниже.

Двухэлектронный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.51)$$

Предположим, что электрон-электронное взаимодействие меньше $\mathcal{H}_0$, так что его можно рассматривать в рамках теории возмущений. Мы должны теперь определить, какие функции надо использовать в качестве базисных для вычисления матричного элемента электрон-электронного взаимодействия. Тот факт, что гамильтониан без электрон-электронного взаимодействия разбивается на два, наводит на мысль о возможности испробовать произведение волновых функций. Тогда, если электрон 1 находится в орбитальном состоянии n со спином, направленным вверх, а электрон 2 — в орбитальном состоянии m также со спином, направленным вверх, то мы можем попробовать воспользоваться волновой функцией вида

$$\varphi_n(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) \varphi_m(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2),$$

где α — спинор для спина, направленного вверх. Однако принцип Паули требует, чтобы волновые функции были антисимметричны относительно перестановки частиц. Этому условию удовлетворяет запись волновой функции в виде нормированного *детерминанта Слэтера*. Если одноэлектронные волновые функ-

ции ортогональны, то соответствующая волновая функция может быть представлена в виде следующего детерминанта:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_n(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \\ \varphi_m(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_m(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}. \quad (2.52)$$

Поскольку существует бесконечно много орбитальных состояний, можно построить бесконечное количество таких детерминантов Слэтера. Общая волновая функция будет их линейной комбинацией. Однако если электрон-электронное взаимодействие слабо, то мы можем пренебречь примесью других орбитальных состояний. В частности, пусть электрон 1 находится в одном из нижних невырожденных орбитальных состояний φ_a с энергией E_a , а электрон 2 — в подобном нижнем невырожденном орбитальном состоянии φ_b с энергией E_b . Если обе спиновые функции соответствуют спину, направленному вверх, то детерминантная волновая функция имеет вид

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \\ \varphi_b(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}. \quad (2.53)$$

Если спиновая функция, связанная с орбиталью a , соответствует спину, направленному вниз, то

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_2) \beta(\sigma_2) \\ \varphi_b(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}. \quad (2.54)$$

Имеются еще две спиновые конфигурации, приводящие к волновым функциям ψ_3 и ψ_4 . Все эти четыре функции образуют полный ортонормированный набор и потому пригодны для вычисления матричных элементов оператора $\mathcal{H}$. В результате имеем

$$H = \begin{bmatrix} E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_a + E_b + K_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & E_a + E_b + K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab} \end{bmatrix}, \quad (2.55)$$

где

$$K_{ab} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (2.56)$$

$$J_{ab} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2). \quad (2.57)$$

Диагонализация этого матричного элемента дает синглет с энергией

$$E_s = E_a + E_b + K_{ab} + J_{ab} \quad (2.58)$$

и триплет с энергией

$$E_t = E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab}. \quad (2.59)$$

Так как J_{ab} — собственная энергия распределения зарядов $e\varphi_a^*(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r})$, она положительно определена, поэтому энергия триплета всегда меньше энергии синглета. Отсюда следует *правило Хунда*, утверждающее, что основное состояние атома имеет *наибольшую мультиплетность*.

Дирак заметил, что собственные значения (2.58) и (2.59) можно получить, используя базис, состоящий только из произведений спиновых функций, если к гамильтониану добавить *обменное взаимодействие*. Чтобы найти вид эффективного члена взаимодействия, заметим, что подобно тому, как любую матрицу 2×2 можно представить в виде линейной комбинации единичной матрицы и матриц Паули, любую матрицу 4×4 также можно представить как квадратичную функцию прямого произведения матриц Паули (см. [2.8, с. 320]). Например, если

$$\sigma_{1x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.60)$$

то

$$\sigma_{1x} \otimes \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.61)$$

Для нас особенно интересна та квадратичная форма, которая дает три равных собственных значения, т. е.

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.62)$$

Следовательно, гамильтониан, который в спинорном базисе дает точно такие же собственные значения, что и (2.51) в полностью антисимметризованном базисе, имеет вид

$$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{4} (E_s + E_t) - \frac{1}{4} (E_s - E_t) \sigma_1 \cdot \sigma_2 = \text{const} - \frac{1}{4} J \sigma_1 \cdot \sigma_2. \quad (2.63)$$

Таким образом, обменное взаимодействие, представляющее собой чисто электростатический эффект, может быть описано как спин-спиновое взаимодействие. Обменный параметр J есть $E_s - E_t$. Если J — *положительная* величина, то мы называем взаимодействие *ферромагнитным*.

При получении обменного взаимодействия (2.63) мы сделали два важных предположения. Во-первых, мы ограничились определенным набором невырожденных орбитальных состояний. Строгого обоснования этого нет, поскольку в действительности куло-

новское взаимодействие снимает вырождение. Более ясно это будет видно при обсуждении обменных явлений в системе из N электронов. Второе предположение заключается в том, что орбитальные функции ортогональны. Обычно, когда мы имеем дело с волновыми функциями с общим центром, как в атоме, это так. Однако, как только мы переходим к электронам, расположенным в разных местах, задача становится весьма сложной.

Простейший пример задачи двух центров — задача о молекуле водорода — была рассмотрена Гайтлером и Лондоном в 1927 г. [2.10]. При бесконечном расстоянии между центрами каждый электрон находится у своего ядра. Гамильтониан одной из таких систем есть $\mathcal{H}_\infty(\mathbf{r}_1)$. Соответствующая орбитальная волновая функция обозначается $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \equiv \varphi_a(\mathbf{r})$. Гамильтониан всей системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\infty(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}_\infty(\mathbf{r}_2) + \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b|} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a|}. \quad (2.64)$$

Опять в качестве отправной точки возьмем детерминант Слэтера. Для обеих функций электронов со спинами, направленными вверх, имеем

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2I^2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \\ \varphi_b(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}, \quad (2.65)$$

где

$$I = \int d\mathbf{r} \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

— интеграл перекрытия.

Если функция в точке 1 соответствует спину, направленному вверх, а в точке 2 — спину, направленному вниз, то детерминант Слэтера записывается следующим образом:

$$\phi_1 = \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \\ \varphi_b(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_2) \beta(\sigma_2) \end{vmatrix}. \quad (2.67)$$

Для переставленных спинов получим подобную функцию ϕ_2 . Если интеграл перекрытия не равен нулю, то ϕ_1 и ϕ_2 не ортогональны, так что

$$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = -2I^2. \quad (2.68)$$

Ортогонализуем эти функции так, чтобы сделать базис ортогональным

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2I^2}} (\phi_1 + \phi_2), \quad (2.69)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2I^2}} (\phi_1 - \phi_2). \quad (2.70)$$

Выражение для четвертой базисной функции совпадает с выражением (2.65), в котором α нужно заменить на β . В этом базисе матрица гамильтониана имеет вид

$$H = \begin{bmatrix} E_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_t \end{bmatrix}, \quad (2.71)$$

где

$$E_t = (1 - l^2)^{-1} [(E_a + E_b + K_0)(1 - l^2) + K_{ab} - l^2 J_{ab}], \quad (2.72)$$

$$E_s = (1 + l^2)^{-1} [(E_a + E_b + K_0)(1 + l^2) + K_{ab} + l^2 J_{ab}], \quad (2.73)$$

$$K_{ab} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2 - \\ - \int d\mathbf{r}_1 \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b|} |\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 - \int d\mathbf{r}_2 \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a|} |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (2.74)$$

$$J_{ab} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2) - \\ - 2l \int d\mathbf{r}_1 \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b|} \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_1). \quad (2.75)$$

Из (2.71) видно, что базисные функции, и в самом деле, являются собственными функциями. Мы снова получаем триплет и синглет с разностью энергий

$$E_t - E_s = \frac{l^2 (K_{ab} - J_{ab})}{1 - l^4}. \quad (2.76)$$

Отметим, что разность $E_t - E_s$ может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от относительной величины K_{ab} и J_{ab} . Поэтому не очевидно, будет ли основное состояние ферромагнитным или антиферромагнитным. Оценка показывает, что для реальных расстояний между центрами синглетное состояние лежит ниже, однако для больших расстояний более низким становится триплетное состояние. Как показал Херринг, самое нижнее собственное значение полуограниченного дифференциального оператора Штурма—Лиувилля, такого, как (2.64), не должно иметь нулей. Следовательно, это всегда должен быть синглет. Проблема возникает из-за упрощений, принятых в рассмотрении Гайтлера—Лондона. Обменное взаимодействие определяется скоростью, с которой два тождественных электрона меняются местами, туннелируя через разделяющий их барьер. В приближении Гайтлера—Лондона это туннелирование не скоррелировано, тогда как в действительности два электрона стремятся избегать друг друга. Это уменьшает амплитуду волновой функции для конфигурации, когда оба электрона находятся близко к линии, соединяющей ядра. К счастью, однако,

(2.75) является хорошим приближением для случая, когда расстояние между электронами достаточно велико.

При рассмотрении более двух электронов возникают трудности вследствие неортогональности волновых функций. Если метод Гайтлера—Лондона применять к очень большим системам, то неортогональность интегралов приводит к секулярному уравнению высокой степени и к расходимостям. Такая «катастрофа неортогональности» представляет собой чисто математическую трудность [2.9]. Херринг показал, что при разных подходах к проблеме энергия и собственные состояния, даваемые обменным взаимодействием с теми же значениями обменных констант, даже для больших систем имеют такие же значения, как и для системы двух центров.

Другой подход к проблеме обмена для многих центров состоит в отказе от хорошо определенных, но неортогональных функций и в использовании ортогональных функций. Примером такого набора ортогональных функций служат *функции Ваннье*. Функция Ваннье $\phi_{n\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ соответствует n -й атомной орбитали со спином λ вблизи α -го узла решетки и спадает внутри кристалла таким образом, что оказывается ортогональной подобным функциям с центрами в других узлах. Метод вторичного квантования, излагавшийся в гл. 1, особенно удобен для получения обменного гамильтониана, поскольку обменное взаимодействие представляет собой квантостатистический эффект.

Рассмотрим N электронов, локализованных в N узлах кристаллической решетки. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i, \alpha} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i, j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.77)$$

В гл. 1 мы установили, что для вторичного квантования такого гамильтониана нужно ввести полевой оператор, который можно было бы разложить по полному набору одночастичных волновых функций. Подходящим набором таких функций будут функции Ваннье. Таким образом, полевой оператор (1.115) принимает вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, n, \lambda} \phi_{n\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) a_{n\lambda}(\mathbf{R}_\alpha), \quad (2.78)$$

где $a_{n\lambda}(\mathbf{R}_\alpha)$ уничтожает электрон в орбитальном состоянии n и спиновом состоянии λ в узле решетки α . Соответствующая взаимодействию часть гамильтониана (2.77) сводится к

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \\ n_1, n_2, n_3, n_4, \\ \lambda_1, \lambda_2}} \langle \alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2 | V | \alpha_3 n_3; \alpha_4 n_4 \rangle a_{n_1 \lambda_1}^\dagger(\mathbf{R}_{\alpha_1}) a_{n_2 \lambda_2}^\dagger(\mathbf{R}_{\alpha_2}) \times \\ & \times a_{n_3 \lambda_3}(\mathbf{R}_{\alpha_3}) a_{n_4 \lambda_4}(\mathbf{R}_{\alpha_4}). \end{aligned} \quad (2.79)$$

Так как функции Ванье локализованы внутри элементарной ячейки, основной вклад в (2.79) дают те члены, у которых $\alpha_3 = \alpha_1$ и $\alpha_4 = \alpha_2$, или $\alpha_3 = \alpha_2$ и $\alpha_4 = \alpha_1$. Оставшиеся члены содержат различные орбитальные возбуждения, индуцированные кулоновским взаимодействием. Они приводят к *недиагональному обмену*. Как и в случае двух электронов, мы должны наложить ограничения, а именно считать, что каждый электрон находится в определенном орбитальном состоянии. Так, необходимо сохранить только те члены, для которых $n_3 = n_1$ и $n_4 = n_2$ или $n_3 = n_2$ и $n_4 = n_1$. Если для простоты мы также пренебрежем членами, описывающими обмен орбитальными состояниями между двумя электронами, то сумма (2.79) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \lambda, \lambda'}} [\langle \alpha, n; \alpha', n' | V | \alpha, n; \alpha', n' \rangle a_{n\lambda}^\dagger(\mathbf{R}_\alpha) a_{n'\lambda'}^\dagger(\mathbf{R}_{\alpha'}) a_{n'\lambda'}(\mathbf{R}_{\alpha'}) \times \\ \times a_{n\lambda}(\mathbf{R}_\alpha) + \langle \alpha, n; \alpha', n' | V | \alpha', n'; \alpha, n \rangle a_{n\lambda}^\dagger(\mathbf{R}_\alpha) a_{n'\lambda'}^\dagger(\mathbf{R}_{\alpha'}) \times \\ \times a_{n\lambda'}(\mathbf{R}_\alpha) a_{n'\lambda}(\mathbf{R}_{\alpha'})]. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Первый член называется *прямым*, второй — *обменным*. Используя соотношения антикоммутации для фермионов

$$\{ a_{n\lambda}^\dagger(\mathbf{R}_\alpha), a_{n'\lambda'}(\mathbf{R}_{\alpha'}) \} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{nn'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (2.81)$$

можно записать обменный член следующим образом:

$$-\frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \lambda, \lambda'}} J_{nn'}(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_{\alpha'}) a_{n\lambda}^\dagger(\mathbf{R}_\alpha) a_{n\lambda'}(\mathbf{R}_\alpha) a_{n'\lambda'}^\dagger(\mathbf{R}_{\alpha'}) a_{n'\lambda}(\mathbf{R}_{\alpha'}). \quad (2.82)$$

Если раскрыть сумму по спинам, мы получаем четыре члена. Их можно представить в виде, раскрывающем их смысл и обозначающем следующее. Во-первых, если предположить, что на каждой орбите может находиться только один электрон, то

$$N_{n\uparrow}(\mathbf{R}_\alpha) + N_{n\downarrow}(\mathbf{R}_\alpha) = 1, \quad (2.83)$$

где $N_{n\lambda}(\mathbf{R}_\alpha) = a_{n\lambda}^\dagger(\mathbf{R}_\alpha) a_{n\lambda}(\mathbf{R}_\alpha)$ — оператор числа частиц, связанных с n -й орбиталью, локализованных в узле α и обладающих спином λ . Мы также имеем

$$N_{n\uparrow}(\mathbf{R}_\alpha) - N_{n\downarrow}(\mathbf{R}_\alpha) = \sigma_z(\mathbf{R}_\alpha). \quad (2.84)$$

Объединение этих двух соотношений дает

$$N_{n\uparrow}(\mathbf{R}_\alpha) N_{n'\uparrow}(\mathbf{R}_{\alpha'}) + N_{n\downarrow}(\mathbf{R}_\alpha) N_{n'\downarrow}(\mathbf{R}_{\alpha'}) = \frac{1}{2} \sigma_z(\mathbf{R}_\alpha) \sigma_z(\mathbf{R}_{\alpha'}) + \frac{1}{2}. \quad (2.85)$$

Заметим также, что

$$a_{n\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{R}_{\alpha}) a_{n\downarrow}(\mathbf{R}_{\alpha}) = \frac{1}{2} \sigma^{+}(\mathbf{R}_{\alpha}), \quad (2.86)$$

$$a_{n\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{R}_{\alpha}) a_{n\uparrow}(\mathbf{R}_{\alpha}) = \frac{1}{2} \sigma^{-}(\mathbf{R}_{\alpha}). \quad (2.87)$$

При этом обменное взаимодействие (2.82) принимает вид

$$- \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n'}} J_{nn'}(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\alpha'}) \left[\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \sigma(\mathbf{R}_{\alpha}) \cdot \sigma(\mathbf{R}_{\alpha'}) \right]. \quad (2.88)$$

Это и есть многоэлектронное обобщение полученного раньше результата для двух электронов. Поскольку волновые функции, использованные в $J_{nn'}$, ортогональны, это обменное взаимодействие всегда ферромагнитное. В следующем разделе, посвященном суперобмену, мы увидим, что если электрон может перепрыгивать на соседний узел, который тем самым оказывается занят двумя электронами, то это приводит к обменному интегралу в форме (2.88), но соответствующему антиферромагнитному взаимодействию.

Практически в большинстве ситуаций мы имеем не точно N электронов, локализованных по одному в каждом из N узлов решетки, а Nh электронов, где h — число неспаренных электронов на каждый ион. Если все эти h электронов имеют одинаковые обменные интегралы, то взаимодействие можно выразить через полный спин иона

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n'}} J_{n, n'}(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\alpha'}) \left[\frac{1}{4} + \mathbf{S}(\mathbf{R}_{\alpha}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{\alpha'}) \right]. \quad (2.89)$$

Как отметил Ван-Флек, последняя формула справедлива также, если оболочки каждого иона заполнены наполовину и атом находится в состоянии с максимальной мультиплетностью [2.11]. Такая ситуация всегда имеет место для ионов в S -состоянии, но может быть также результатом действия кристаллического поля. Такой пример мы рассмотрим при обсуждении эффективного обмена. Выражение (2.89), известное как *обменное взаимодействие Гейзенберга*, часто лежит в основе обсуждения ферромагнетизма или антиферромагнетизма в диэлектриках. Тот факт, что оно справедливо только при определенных условиях, не влияет на его применение. На самом деле, как будет видно в последующих главах, оно «работает» удивительно хорошо.

2.2.8. СУПЕРОБМЕН

Существенно, что обменная константа в (2.89) содержит волновую функцию всего кристалла. Нет надобности говорить о том, что такую функцию получить трудно. Поэтому обсудим подход, который оказался полезным при рассмотрении обменных явлений в диэлектриках. Фториды переходных металлов MnF_2 , FeF_2 и CoF_2 становятся антиферромагнетиками при низких темпера-

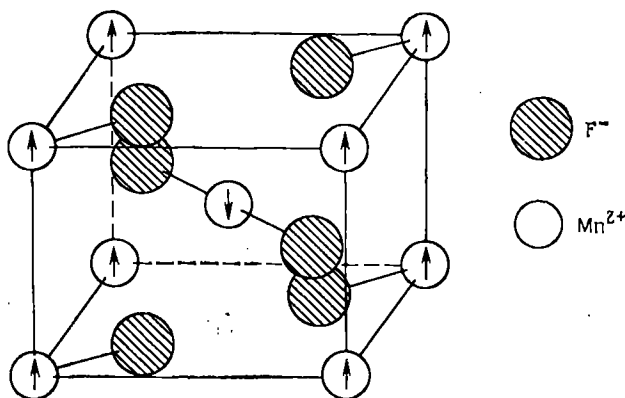


Рис. 2.2. Расположение спинов во фторидах переходных металлов.

турах. Их кристаллическая структура и спиновая конфигурация представлены на рис. 2.2. Обменное взаимодействие в этих веществах трудно объяснить в терминах прямого обмена между катионами из-за разделяющих их ионов фтора. Подобная ситуация имеет место и в случае магнитных окислов. В 1934 г. Крамерс в качестве объяснения предположил, что волновые функции катионов сильно смешиваются с волновыми функциями фтора, давая возможность катионам косвенно взаимодействовать друг с другом. Для вычисления эффективного обмена, обусловленного таким механизмом, Крамерс применил теорию возмущений.

Рассмотрим два иона марганца Mn^{2+} и лежащий между ними ион фтора F^- . Из-за перекрытия волновых функций один из p -электронов иона F^- «перепрыгивает» на один из ионов Mn^{2+} . Остающийся непарный p -электрон иона F вступает в прямой обмен с другим ионом Mn^{2+} . Это возбужденное состояние представлено на рис. 2.3 для случая, когда обмен между непарным p -электроном и ионом Mn^{2+} является антиферромагнитным. Используя такие возбужденные состояния для вычисления полной энергии системы по теории возмущений, получаем эффективную энергию обменного взаимодействия между ионами Mn^{2+} , знак которой зависит от природы участвующих в обмене орбиталей. Все же некоторые общие свойства, полученные Гудина-

фом [2.12] и Канамори [2.13], позволяют качественно предсказать характер суперобмена. Укажем два таких свойства: 1) перенос электрона может иметь место только в том случае, если орбитали катиона и аниона неортогональны; 2) если катион-анионные орбитали ортогональны, прямой обмен, согласно сказанному выше, положителен (ферромагнетик), в других случаях он отрицателен (антиферромагнетик).

В качестве примера применения этих правил рассмотрим антиферромагнетик CaMnO_3 . В этом веществе марганец находится

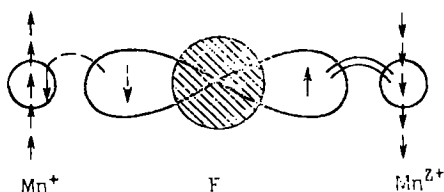


Рис. 2.3. Схематическое представление одного из промежуточных состояний при суперобмене.

в четырехвалентном состоянии Mn^{4+} , что означает существование трех d -электронов. Кристаллическое поле в узлах, занимаемых ионами Mn^{4+} , — кубическое. Это поле сильно действует на d -электроны. Обычно предполагается, что кристаллическое поле сильнее, чем внутриионное кулоновское взаимодействие, поэтому последним можно пренебречь. Тогда каждый электрон можно рассматривать отдельно. Действие кубического поля на пятикратно вырожденное по орбите d -состояние одного электрона заключается в расщеплении этого состояния на трехкратно вырожденные состояния, обозначаемые t_{2g} , и двукратно вырожденные состояния, обозначаемые e_g . Расщепление и соответствующие волновые функции показаны на рис. 2.4. На самом деле существует некоторое внутриионное кулоновское взаимодействие, которое обуславливает связь между спинами в соответствии с *правилом Хунда*. Следовательно, так как для данной структуры CaMnO_3 состояния t_{2g} лежат ниже всех, три электрона займут каждый одну из t_{2g} -орбиталей со спинами, направленными вверх.

Суперобмен в данном случае захватывает p -электроны иона O^{2-} . На рис. 2.5 показаны p -орбитали. Из изображения волновых функций на рис. 2.4 и 2.5 следует, что p_σ -орбитали ортогональны ко всем катионным орбиталям, кроме $d_{x^2-y^2}$. Следовательно, если p_σ -электрон «перепрыгивает» на Mn^{4+} , он должен попасть на e_g -орбиталь. Согласно правилу Хунда, полный спин должен быть максимальным, поэтому если спины иона Mn^{4+} направлены вверх, то с p_σ -орбитали переходит именно спин, направленный вверх. Оставшийся на p_σ спин, направленный вниз, взаимодействует ферромагнитно с другим ионом Mn^{4+} , так как он ортого-

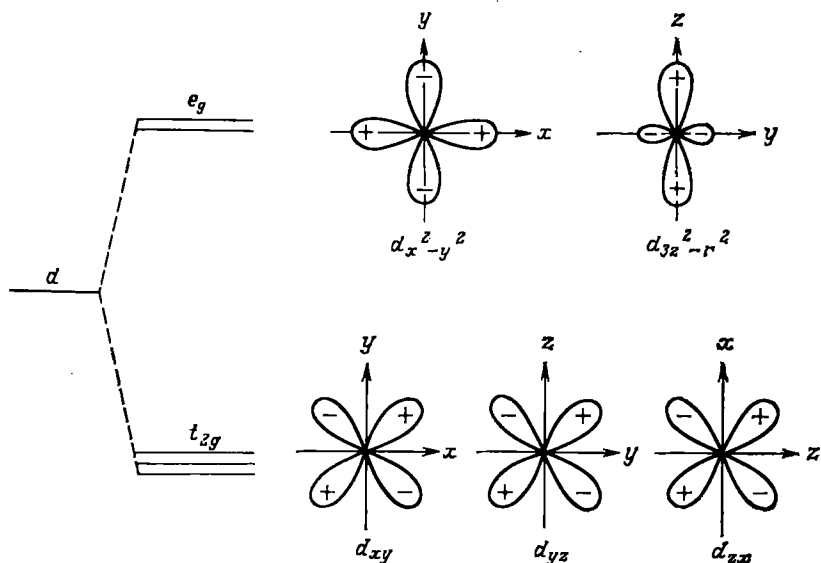


Рис. 2.4. Собственные значения и собственные функции d -электрона в кубическом кристаллическом поле.

нален e_g -орбиталям. В результате мы находим, что p_σ -орбиталь создает суммарное антиферромагнитное взаимодействие между самими катионами. Оказывается, что вклады p_π -орбиталей значительно меньше.

Андерсон [2.14], пытаясь обойтись без высоких порядков разложения по теории возмущений, дал другую формулировку теории Крамерса. Из его результатов следует, что антиферромагнетизм носит более общий характер, чем это следует из теории Крамерса.

В качестве базисных функций Андерсон использовал лигандные волновые функции, которые представляют собой ковалентную

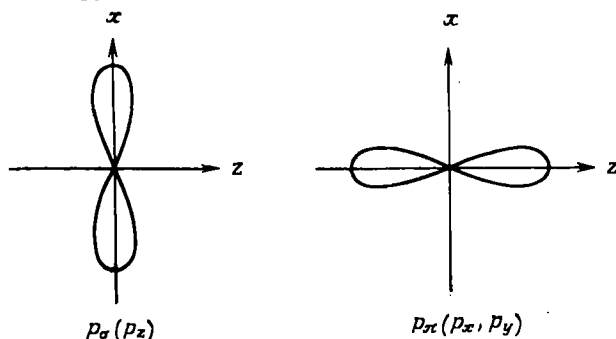


Рис. 2.5. Вид p -орбиталей.

смесь катионной и анионной волновых функций. В теории Андерсона магнетизм возникает в результате конкуренции между двумя факторами. Один из них — перепрыгивание электронов между двумя лигандными комплексами, характеризующее матричным элементом перепрыгивания $t_{\alpha\alpha'}$, другой — среднее кулоновское взаимодействие U электронов с тем же самым комплексом. В предельном случае, когда перепрыгивание можно рассматривать

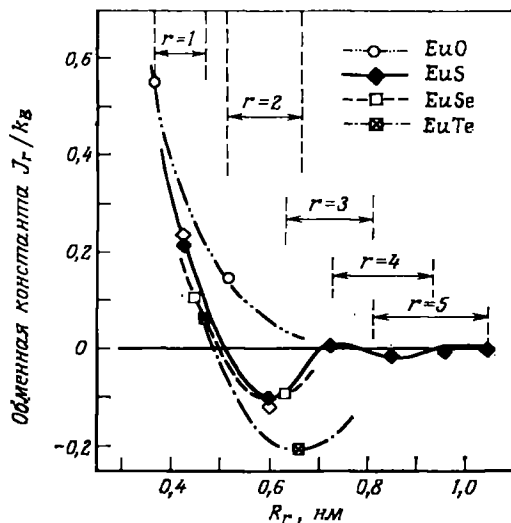


Рис. 2.6. Зависимость обменного взаимодействия между парами Eu — Eu в монохалькогениде Eu от размера пары R_r (расстояния Eu — Eu). Горизонтальные стрелки показывают изменение R_r при переходе от оксидов к теллуридам. Светлые кружки, квадраты и др. относятся к случаю учета взаимодействия только со вторыми ближайшими соседями.

как возмущение, Андерсон нашел, что спиновая зависимость суперобменного взаимодействия та же, что и в выражении (2.89), но с коэффициентом — $2t_{\alpha\alpha'}^2/U$.

В последние годы химики перешли к описанию суперобмена на языке молекулярных орбиталей. Хей и др. [2.15] показали, например, что обменное взаимодействие между двумя ионами со спинами $1/2$ можно представить в виде

$$J = J_{ab} - \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{K_{aa} - K_{bb}}.$$

Обменный интеграл J_{ab} включает ортогонализированные орбитали и поэтому обязательно будет ферромагнитным. Энергии ϵ_1 и ϵ_2 относятся к связывающей и разрыхляющей молекулярным орбиталям двух металлических ионов, а поскольку $K_{aa} > K_{bb}$, свойства обмена зависят от величины $\epsilon_1 - \epsilon_2$. Эта величина оказывается сильно зависящей от угла между связями металл—ли-

ганд—металл. Вилле [2.16] с соавторами использовали указанное обстоятельство для синтеза различных псевдоодномерных магнитных систем, основанных на медных димерных образцах.

В полупроводниках энергия анионов образует зоны, и в результате суперобмен может быть распространен вплоть до соседей, как показано на рис. 2.6. Эти результаты были получены из измерений дисперсионных соотношений для спиновых волн [2.17] тем же способом, каким постоянные, характеризующие силы взаимодействия между атомами, выводятся из фоновых дисперсионных соотношений.

2.3. СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН

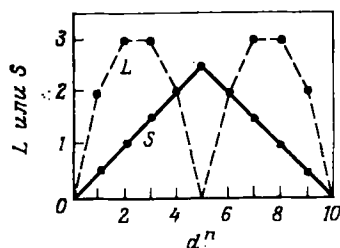
Гамильтониан, полученный в предыдущем разделе, является совершенно общим, поэтому, зная его волновые функции, мы могли бы точно описать магнитные свойства любого вещества. К несчастью, из-за большого числа частиц такая информация в настоящее время недоступна. Поэтому попытаемся выделить из гамильтониана те члены, которые адекватно описывают ситуацию и поддаются расчету. Экспериментаторы часто придумывают «феноменологические» гамильтонианы для объяснения отдельных наблюдений, предоставляя теоретикам устанавливать области их применимости. В оставшейся части этой главы мы обсудим происхождение таких феноменологических гамильтонианов.

2.3.1. ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первый ряд ионов переходных металлов и их электронные конфигурации приведены в табл. 2.3. Ионы переходных металлов обладают важным свойством — у них магнитные, или неспаренные, электроны лежат на внешних оболочках ионов. Следовательно, на них сильно влияет внешнее поле, создаваемое лигандами. В результате кристаллическое поле оказывается одним

Таблица 2.3

Конфигурации ионов группы железа



Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	2D
V^{3+}	$3d^2$	3F
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	4F
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	5D
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	6S
Fe^{2+}	$3d^6$	5D
Co^{2+}	$3d^7$	4F
Ni^{2+}	$3d^8$	3F
Cu^{2+}	$3d^9$	2D

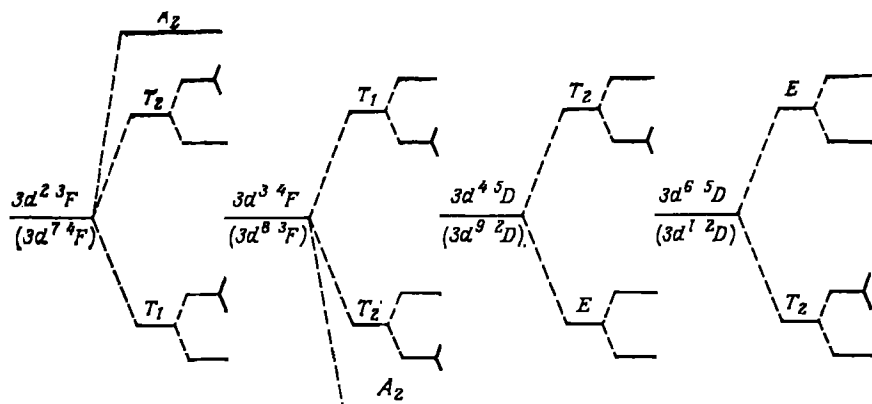


Рис. 2.7. Расщепление основных состояний ионов группы железа в кристаллическом поле. Первое расщепление обусловлено кубическим кристаллическим полем, дальнейшее расщепление возникает из-за дополнительного тетрагонального искажения.

из самых больших членов в гамильтониане. Таким образом, можно ожидать, что вклады в гамильтониан в порядке убывания располагаются следующим образом:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{intraatom}} + \mathcal{H}_{\text{cryst field}} + \mathcal{H}_{\text{spin-orbit}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}. \quad (2.90)$$

Конечно, в зависимости от ситуации надо рассматривать и дополнительные члены, такие, например, как сверхтонкое взаимодействие. Рассмотрим собственные состояния гамильтониана (2.90). Прежде всего внутриатомное кулоновское взаимодействие приводит к спектроскопическим уровням энергии, низший из которых определяется правилами Хунда. Это основное состояние указано в последнем столбце табл. 2.3. Для понимания большинства магнитных свойств достаточно рассмотреть только самый нижний терм. Это обусловлено тем, что энергии указанных уровней имеют порядок десятков тысяч см^{-1} , а магнитные энергии в крайнем случае — порядок десятков см^{-1} .

Поведение данного терма в кристаллическом поле можно вычислить при помощи метода, развитого в предыдущем разделе. Большинство кристаллов обладает кубической симметрией, и на рис. 2.7 показано, какое расщепление различных термов из табл. 2.3 предсказывает для этого случая теория групп. Собственные функции оператора $\mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{cryst}}$ будем обозначать $|\Gamma, \gamma; S, M_S\rangle$, где Γ — неприводимое представление точечной группы симметрии.

Рассмотрим, например, конфигурацию $3d^3$. Согласно правилам Хунда, основное состояние будет

$$|L, M_L; S, M_S\rangle = \left| 3, M_L; \frac{3}{2} M_S \right\rangle; \quad (2.91)$$

оно $(2L + 1)(2S + 1) = 28$ -кратно вырождено. В присутствии кубического кристаллического поля это состояние расщепляется, как показано на рис. 2.7. Таким образом, основное состояние следует обозначить как $|A_2, \gamma; \frac{3}{2}, M_S\rangle$.

g-тензор. Теперь обсудим спин-орбитальный и зеемановский члены. Так как мы рассматриваем матричные элементы только внутри данного LS -терма, матричные элементы оператора

$$\sum_i \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i,$$

согласно теореме Вигнера—Эккарта, пропорциональны матричным элементам оператора $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Таким образом, *спин-орбитальный гамильтониан* имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{sp.-orb}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}; \quad (2.92)$$

аналогично *зеемановский гамильтониан*

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}. \quad (2.93)$$

Теперь преобразуем $\mathcal{H}_{\text{sp.-orb}} + \mathcal{H}_Z$ в так называемый *спиновый гамильтониан*. Воспользуемся предложенным Прайсом методом, в котором исключается прямая зависимость от орбиты. Так как ни $\mathcal{H}_{\text{intra}}$, ни $\mathcal{H}_{\text{cryst}}$ не смешивают орбитальные и спиновые состояния, собственные функции будут произведениями вида $|\Gamma, \gamma\rangle |S, M_S\rangle$. Вычислим математическое ожидание величины $\mathcal{H}_{\text{sp.-orb}} + \mathcal{H}_Z$ для *орбитально невырожденного* основного состояния $|\Gamma, \gamma\rangle$. Во втором порядке теории возмущений

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} &= \langle \Gamma, \gamma | \mathcal{H}_{\text{sp.-orb}} + \mathcal{H}_Z | \Gamma, \gamma \rangle = \\ &= 2\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} - \sum_{\Gamma', \gamma'} \frac{|\langle \Gamma', \gamma' | \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \Gamma, \gamma \rangle|^2}{E_{\Gamma', \gamma'} - E_{\Gamma, \gamma}}. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Раскрывая квадрат, находим

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} &= 2\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} - 2\mu_B \lambda \sum_{\mu, \nu} \Lambda_{\mu\nu} S_\mu H_\nu - \\ &- \lambda^2 \sum_{\mu, \nu} \Lambda_{\mu\nu} S_\mu S_\nu - \mu_B^2 \sum_{\mu, \nu} \Lambda_{\mu\nu} H_\mu H_\nu, \end{aligned} \quad (2.95)$$

где

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_{\Gamma', \gamma'} \frac{\langle \Gamma, \gamma | L_\mu | \Gamma', \gamma' \rangle \langle \Gamma', \gamma' | L_\nu | \Gamma, \gamma \rangle}{E_{\Gamma', \gamma'} - E_{\Gamma, \gamma}}. \quad (2.96)$$

Это можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\mu, \nu} (\mu_B g_{\mu\nu} H_\mu S_\nu - \lambda^2 \Lambda_{\mu\nu} S_\mu S_\nu - \mu_B^2 \Lambda_{\mu\nu} H_\mu H_\nu), \quad (2.97)$$

где $g_{\mu\nu}$ представляет собой *g-тензор*

$$g_{\mu\nu} = 2 (\delta_{\mu\nu} - \lambda \Lambda_{\mu\nu}). \quad (2.98)$$

Отличие $g_{\mu\nu}$ от 2 свидетельствует о том, что в результате спин-орбитального взаимодействия намагниченность теперь обусловлена не только спинами; к основному состоянию подмешивается небольшая примесь состояния с орбитальным моментом.

Величина g для свободного электрона не равна точно 2. Квантовая электродинамика приводит к поправке, так что

$$g = 2,002319.$$

Чтобы увидеть, как эта величина изменяется в твердом теле, рассмотрим в качестве примера полупроводник—кремний.

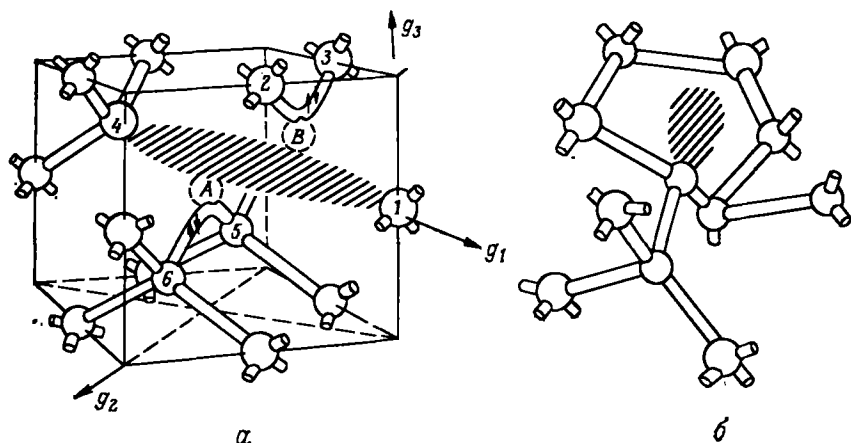


Рис. 2.8. Дефекты в кристаллическом (а) и аморфном (б) кремнии; здесь g имеет значение, соответствующее почти свободным электронам.

В идеальном кристалле каждый атом кремния имеет четыре валентных электрона, которые образуют связи с четырьмя соседними атомами кремния. Если идеальный кристалл облучать, например, высокоэнергетичными электронами, то в нем образуются дефекты. Пример одного из таких дефектов изображен на рис. 2.8, а: удаление двух атомов А и В приводит к появлению шести нарушенных связей — неспаренных электронов. Электроны, связывающие атомы 2 и 3, как и электроны, связывающие атомы 5 и 6, перестраивают связи так, как показано на рис. 2.8, а. Оставшиеся два электрона у атомов 1 и 4 теперь образуют «расширенную» связь через вакансию. Если один из этих двух электронов каким-либо способом убрать, оставив дефект с положительным зарядом, то оставшийся электрон, как оказывается, будет иметь следующие значения g [2.18]:

$$g_1 = 2,0004,$$

$$g_2 = 2,0020,$$

$$g_3 = 2,0041.$$

Если кремний изготовлен в виде *аморфной* пленки, например осаждением из силана, то иногда возникает такое расположение, при котором атомы кремния имеют только по три ближайших соседа, как показано схематически на рис. 2.8, б. Четвертый неспаренный электрон тогда называют «свободной связью». Для этого электрона [2.19] среднее значение

$$g = 2,0055.$$

Расхождение значений g составляет менее 1 %; его легко измерить, как мы увидим в гл. 5, что дает крайне важную информацию об электронных центрах.

Анизотропия. Второй член в выражении (2.97) описывает *анизотропию*, обусловленную тонкой структурой, или одноионную анизотропию. Заметим, что $\Lambda_{\mu\nu}$ определяется симметрией кристалла. Спиновый гамильтониан также должен обладать этой симметрией; например, в кубическом кристалле $\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \Lambda_{zz}$. Таким образом, анизотропный член сводится к константе. В случае аксиальной симметрии $\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \Lambda_{\perp}$; $\Lambda_{zz} = \Lambda_{\parallel}$. Тогда, если пренебречь последним членом, эффективный гамильтониан в случае аксиальной симметрии имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{3} S(S+1) (2\Lambda_{\perp} + \Lambda_{\parallel}), \quad (2.99)$$

где $D = \lambda^2 (\Lambda_{\parallel} - \Lambda_{\perp})$. Гамильтониан такого вида, форма которого определяется симметрией кристалла, обычно кладется в основу описания парамагнитных систем, содержащих ионы переходных металлов. Поэтому такие ионы в кристаллах характеризуются параметрами g , D и т. д.

Важный экспериментальный факт состоит в том, что параметры кристаллического поля мало меняются для различных концентраций ионов в одной и той же соли. Следовательно, эти парамагнитные состояния полезны для обсуждения ферромагнетизма. Например, из сказанного выше следует, что константы анизотропии зависят от уровней энергии, которые в свою очередь зависят от расположения соседних ионов. Так, если эти ионы движутся в связи с присутствием, скажем, фононов, то должно возникнуть взаимодействие между таким движением и спинами.

Последний член в гамильтониане (2.97) можно дважды продифференцировать по магнитному полю; в результате мы получим выражение для статической восприимчивости, так называемой *восприимчивости Ван-Флека*, не зависящей от температуры.

В качестве примера применения спинового гамильтониана рассмотрим спин $3/2$ в аксиально-симметричной системе с внешним полем, направленным вдоль оси c . Если предположить, что симметрия кристаллического поля достаточно низка, чтобы снять

любое орбитальное вырождение основного состояния, то справедливо выражение (2.99).

Отбрасывая постоянную часть, имеем

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = g_{\parallel} \mu_B H S_z + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (2.100)$$

Матрица гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ в базисе $|3/2, M_S\rangle$ есть

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \langle -\frac{3}{2} | \\ \langle -\frac{1}{2} | \\ \langle \frac{1}{2} | \\ \langle \frac{3}{2} | \end{array} \left[\begin{array}{cccc} D - \frac{3}{2} g_{\parallel} \mu_B H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -D - \frac{1}{2} g_{\parallel} \mu_B H & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -D + \frac{1}{2} g_{\parallel} \mu_B H & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D + \frac{3}{2} g_{\parallel} \mu_B H \end{array} \right] \begin{array}{c} | -\frac{3}{2} \rangle \\ | -\frac{1}{2} \rangle \\ | \frac{1}{2} \rangle \\ | \frac{3}{2} \rangle \end{array} \end{array} \quad (2.101)$$

Собственные значения показаны на рис. 2.9. Мы видим, что существует расщепление в нулевом поле, равное $2D$.

Эффективный обмен. При обсуждении обмена в последнем разделе мы пренебрегали как спин-орбитальными эффектами, так и недиагональными обменными эффектами. Выше мы нашли, что

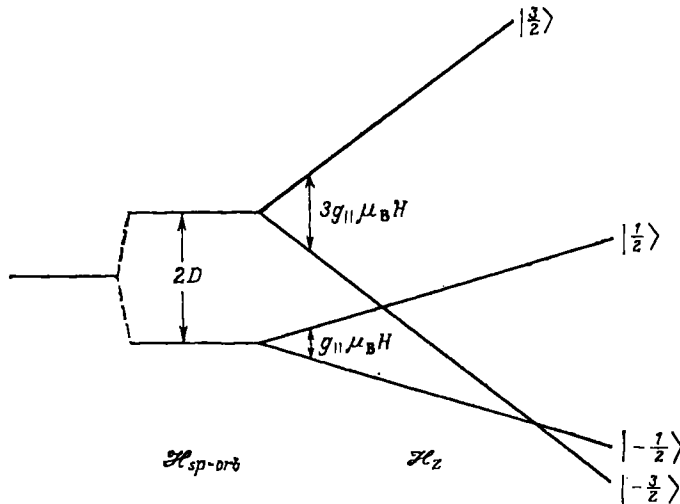


Рис. 2.9. Схематическое изображение влияния спин-орбитального и зеемановского взаимодействий на орбитальный синглет со спином $3/2$.

спин-орбитальное взаимодействие приводит к существенному вкладу в спиновый гамильтониан. Оно может также изменить вид обменного взаимодействия. Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим обмен между примесью Mn^{2+} и соседним ионом Co^{3+} в $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ [2.20].

Ион Co^{2+} имеет семь d -электронов, которые соответствуют трем дыркам в d -оболочке. Дырки ведут себя точно так же, как вели бы себя электроны. Следовательно, мы видим, что внутриатомное кулоновское взаимодействие приводит к основному состоянию 4F со спином $3/2$. Кристаллическое поле в $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ является преимущественно кубическим с небольшим тетрагональным нарушением. Кубическая часть расщепляет 4F на три состояния, низшее из которых — трехкратно вырожденное по орбитальному моменту состояние 4T_1 . Как было отмечено выше, действие кристаллического поля на ионы переходных металлов очень велико. Поскольку нас интересуют лишь магнитные свойства, можно ограничиться рассмотрением только этого основного состояния.

Исследуем теперь влияние тетрагональной компоненты кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. Любое орбитальное трехкратно вырожденное состояние ведет себя так, как будто оно имеет *эффективное* квантовое число $L = 1$. Выше мы видели, что если ограничиться многообразием состояний, для которых L — хорошее квантовое число, то можно выразить гамильтониан поля кристалла через степени L_x , L_y и L_z . Те же самые аргументы применимы, даже если L — только хорошее эффективное квантовое число. Таким образом, действие тетрагонального кристаллического поля на основное состояние 4T_1 можно описать гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{tetra}} = -\delta \left(L_z^2 - \frac{2}{3} \right), \quad (2.102)$$

где δ — феноменологический параметр кристаллического поля и $L = 1$. Спин-орбитальное взаимодействие можно выразить также через эффективный орбитальный угловой момент

$$\mathcal{H}_{\text{sp.-orb}} = \lambda' (L \cdot S_{Co}), \quad (2.103)$$

где λ' — эффективный параметр спин-орбитального взаимодействия. Операторы L^+ и L^- увеличивают проекцию момента оператора для компонент 4T_1 , так же как соответствующие реальные операторы связывали бы компоненты реального P -состояния. Такой способ записи гамильтониана через операторы эффективного полного углового момента исключительно полезен для понимания качественных особенностей магнитных спектров.

Базисные функции состояния 4T_1 имеют вид $|M_L, M_S\rangle$, где $M_L = -1, 0, +1$, $M_S = \pm 1/2$ или $\pm 3/2$. Действие $\mathcal{H}_{\text{tetra}} + \mathcal{H}_{\text{sp.-orb}}$ сводится к расщеплению 4T_1 на шесть дублетов.

Для исследования магнитных явлений опять достаточно рассмотреть самый нижний из них. Собственные функции имеют вид

$$\psi^{\pm} = a \left| \mp 1, \pm \frac{3}{2} \right\rangle + b \left| 0, \pm \frac{1}{2} \right\rangle + c \left| \pm 1, \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.104)$$

где a , b и c — определенные коэффициенты смешивания, вообще говоря, комплексные. Выясним теперь, как обмен с соседними ионами Mn^{2+} действует на дублет. В случае дублета обмен можно представить как взаимодействие эффективного спина $1/2$ со спином иона Mn^{2+} . Этот пример должен показать, что, когда обмен действительно выражен через эффективный спин $1/2$, он не имеет простой изотропной формы, которую мы до сих пор использовали.

Первое, что необходимо сделать, — это найти правильное выражение для обмена. Вспомним, что состояние 4T_1 имеет трехкратное орбитальное вырождение и что три d -дырки можно рассматривать как электроны. Следовательно, существует только одно состояние максимальной мультиплетности, а это означает, что полный спин — хорошее квантовое число. Аналогично, поскольку основное состояние Mn^{2+} представляет собой S -состояние, полный спин иона Mn^{2+} — хорошее квантовое число. Следовательно, обменное взаимодействие можно записать как

$$\mathcal{H}_{ex} = - \sum_{M_L, M'_L} J(M_L, M'_L) S_{Mn} \cdot S_{Co}. \quad (2.105)$$

Заметим, что мы явно учли возможность недиагонального обмена. Так, например, в терминах обмена электроном обменный интеграл $J(M_L, M'_L)$ характеризует обмен, в котором электрон иона Co^{2+} в состоянии M_L «перепрыгивает» на ион Mn^{2+} , тогда как электрон с Mn^{2+} «перепрыгивает» обратно на Co^{2+} , переводя его в состояние M'_L . Такие недиагональные обменные интегралы могут быть комплексными. Если связанные таким образом орбитальные состояния лежат внутри многообразия 4T_1 , для описания рассмотренного недиагонального обмена можно использовать скалярное произведение спинов.

¶ Выясним теперь, какой вид принимает это взаимодействие, если оно выражено через эффективный спин $1/2$ основного состояния иона Co^{2+} . Наиболее общее взаимодействие имеет вид

$$\mathcal{H}_{eff} = - S_{eff} \cdot \mathcal{F} \cdot S_{Mn}, \quad (2.106)$$

где $\mathcal{F}$ — обменная диада. Если вычислить матричные элементы оператора (2.105) в базисе $|\psi^{\pm}, M_S\rangle$, где M_S — спиновое квантовое число иона Mn^{2+} ($S = 5/2$), и сравнить с матричными элементами оператора (2.106), рассчитанными в базисе $|\pm \frac{1}{2}, M_S\rangle$, то мы найдем, что все матричные элементы матрицы $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ отличны

от нуля. Например,

$$\mathcal{F}_{xy} = -2c^2 \operatorname{Im} \{J(1, -1)\}. \quad (2.107)$$

Общую матрицу $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ можно разделить на симметричную и антисимметричную части. Матрица *антисимметричного обмена* записывается как

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_{\text{eff}} \times \mathbf{S}_{\text{Mn}}, \quad (2.108)$$

где векторный коэффициент взаимодействия может быть связан с $\mathcal{F}_{\mu\nu}$. Если элементы матрицы симметричного обмена различны, то говорят об анизотропном обмене. Часто используются два предельных случая:

модель Изинга

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = -2J \sum_{i,\delta} S_i^z S_{i+\delta}^z,$$

XY-модель

$$\mathcal{H}_{XY} = -2J \sum_{i,\delta} (S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y),$$

где δ обозначает ближайшего соседа. Таким образом, мы видим, что, когда обменное взаимодействие выражается через эффективный спин основного состояния, оно может иметь очень общий вид вследствие наличия орбитальных эффектов.

2.3.2. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

Электронные конфигурации редкоземельных ионов перечислены в табл. 2.4. Видно, что для этих ионов неспаренные электроны лежат внутри оболочки $5s^2 p^6$. Следовательно, кристаллическое поле действует на них не очень сильно и можно полагать, что гамильтониан состоит из следующих членов, расположенных в порядке убывания:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{intraatomic Coulomb}} + \mathcal{H}_{\text{sp-orb}} + \mathcal{H}_{\text{crystal field}} + \mathcal{H}_Z. \quad (2.109)$$

Таблица 2.4

Конфигурации редкоземельных ионов

	Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² p ⁶	² F _{5/2}
	Pr ³⁺	4f ² 5s ² p ⁶	³ H ₄
	Nd ³⁺	4f ³ 5s ² p ⁶	⁴ I _{9/2}
	Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² p ⁶	⁶ I ₄
	Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² p ⁶	⁶ H _{5/2}
	Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² p ⁶	⁷ F ₀
	Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² p ⁶	⁸ S _{7/2}
	Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² p ⁶	⁷ F ₆
	Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² p ⁶	⁶ H _{15/2}
	Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² p ⁶	⁵ I ₈
	Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² p ⁶	⁴ I _{15/2}
	Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² p ⁶	³ H ₆
	Yb ³⁺	4f ¹³ 5s ² p ⁶	² F _{7/2}

Внутриатомное кулоновское взаимодействие создает состояния, характеризующиеся квантовыми числами L , M_L , S и M_S . При добавлении спин-орбитального взаимодействия сохраняются только полный угловой момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Следовательно, это состояние имеет вид $|J, M_J; L, S\rangle$.

Рассмотрим пока действие только зеемановского члена в отсутствие кристаллического поля

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}. \quad (2.110)$$

Так как состояния характеризуются собственными значениями углового момента $\mathbf{J}$, запишем (2.110) в виде

$$\mathcal{H}_Z = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}, \quad (2.111)$$

где g_J представляет собой *g-фактор Ланде*, который определяется соотношением $g_J \mathbf{J} = \mathbf{L} + 2\mathbf{S}$. Величина *g-фактора* дается следующим выражением:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.112)$$

Таким образом, состояние $|J, M_J\rangle$ расщепляется на $2J + 1$ равноудаленных состояний, находящихся друг от друга на расстоянии $g_J \mu_B H$. Для Ce^{3+} , например, $g_J = 6/7$.

В присутствии кристаллического поля расщепление состояний $|J, M_J\rangle$ легко определяется, если выразить кристаллическое поле через операторные эквиваленты $\mathbf{J}$. Например, для кристаллического поля с D_2 -симметрией имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{cryst}} = & B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + \\ & + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6. \end{aligned} \quad (2.113)$$

Матрицы $\mathcal{H}_{\text{cryst}}$ в базисе $|J, M_J; L, S\rangle$ легко построить при помощи таблиц (см. [2.7]). В результате для Ce^{3+} получаем

$$\begin{array}{c} \left| \frac{5}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2} \right\rangle \end{array} \left[\begin{array}{cc} & \\ & \\ B & 0 \\ \cdots & \cdots \\ 0 & B \\ & \end{array} \right]. \quad (2.114)$$

где

$$B \equiv \begin{bmatrix} 10B_2^0 + 60B_4^0 & \sqrt{10} B_2^2 + 9\sqrt{10} B_4^2 & 12\sqrt{5} B_4^4 \\ \sqrt{10} B_2^2 + 9\sqrt{10} B_4^2 & -8B_2^0 + 120B_4^0 & 3\sqrt{2} B_2^2 - 15\sqrt{2} B_4^2 \\ 12\sqrt{5} B_4^4 & 3\sqrt{2} B_2^2 - 15\sqrt{2} B_4^2 & -2B_2^0 - 180B_4^0 \end{bmatrix}.$$

Отсюда получаем три дублета, имеющие вид

$$\psi_n^+ = a_n \left| \frac{5}{2} \right\rangle + b_n \left| \frac{1}{2} \right\rangle + c_n \left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \quad (2.115a)$$

$$\psi_n^- = a_n \left| -\frac{5}{2} \right\rangle + b_n \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + c_n \left| \frac{3}{2} \right\rangle. \quad (2.115б)$$

Их можно записать через состояния $|m_l, m_s\rangle$:

$$\psi_n^+ = \varphi_1 \alpha + \varphi_2 \beta, \quad (2.116a)$$

$$\psi_n^- = \varphi_2^* \alpha - \varphi_1^* \beta, \quad (2.116б)$$

где $\varphi_1^* = \varphi_1$ и $\varphi_2^* = -\varphi_2$. При действии оператора обращения времени $T = iK\sigma_y$, где K — оператор сопряжения, эти состояния переходят в

$$T\psi_n^+ = \psi_n^-, \quad (2.117a)$$

$$T\psi_n^- = -\psi_n^+. \quad (2.117б)$$

Такую пару состояний называют *дублетом Крамерса*. Состояния (2.104) также образуют дублет Крамерса.

Теперь рассмотрим поведение низшего дублета Крамерса во внешнем магнитном поле. Гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (1 + 2s) \cdot H. \quad (2.118)$$

Так как мы находимся в пределах многообразия, где J — хорошее квантовое число, можно записать

$$\mathcal{H}_Z = g_J \mu_B J_z \cdot H. \quad (2.119)$$

Матрица Зеемана для низшего дублета есть

$$\begin{bmatrix} g_J \mu_B H \left(\frac{5}{2} a_1^2 + \frac{1}{2} b_1^2 - \frac{3}{2} c_1^2 \right) & 0 \\ 0 & -g_J \mu_B H \left(\frac{5}{2} a_1^2 + \frac{1}{2} b_1^2 - \frac{3}{2} c_1^2 \right) \end{bmatrix}. \quad (2.120)$$

Следовательно, дублет расщепляется линейно по полю. Эффективное значение g часто вводят, определяя расщепление двух уровней в поле как $g_{\text{eff}} \mu_B H$. В этом случае для эффективного значения g имеем выражение

$$g_{\text{eff}} = g_J (5a_1^2 + b_1^2 - 3c_1^2). \quad (2.121)$$

Заметим, что значение g непосредственно зависит от коэффициентов в волновой функции (2.115); по этой причине измерение значения g служит чувствительной проверкой волновых функций основного состояния.

2.3.3. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Интересно вычислить величину g для электрона, движущегося в поле периодического потенциала $V(\mathbf{r})$ кристаллической решетки. Запишем соответствующий гамильтониан

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{kinetic}} + \mathcal{H}_{\text{crystal}} + \mathcal{H}_{\text{sp.-orb}} + \mathcal{H}_Z. \quad (2.122)$$

Собственные функции электрона, движущегося в периодическом потенциале и удовлетворяющие условию Блоха, имеют вид $u_{nk}(\mathbf{r}) \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, где индекс n характеризует энергетическую зону и $\mathbf{k}$ — волновой вектор. Если зеемановский член отсутствует, функции $u_{nk}(\mathbf{r})$ удовлетворяют уравнению

$$\left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}) \right] u_{nk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nk} u_{nk}(\mathbf{r}). \quad (2.123)$$

Для полупроводников типа $A^{III}B^V$, которые состоят из элементов третьей и пятой групп Периодической таблицы элементов Менделеева (т. е., например, GaAs, InSb), валентная зона подобна p -состояниям, а зона проводимости — s -состояниям. Зонная структура в окрестности $\mathbf{k} = 0$ изображена на рис. 2.10. Через Γ_6 и т. д. здесь обозначены неприводимые представления, соответствующие которым преобразуются волновые функции при $\mathbf{k} = 0$. Прежде всего следует отметить, что спин-орбитальное взаимодействие снимает трехкратное вырождение и расщепляет валентную зону на три зоны аналогично тому, как это имеет место в p -состоянии. Далее, кривизна этих зон различна в зависимости от эффективной массы электрона. Мы можем получить оценку эффективной массы, рассматривая в уравнении (2.123) член $(\hbar/m) \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ как возмущение. Вычисляя поправку второго порядка для энергии зоны проводимости, можно найти тензор эффективной массы [2.21]

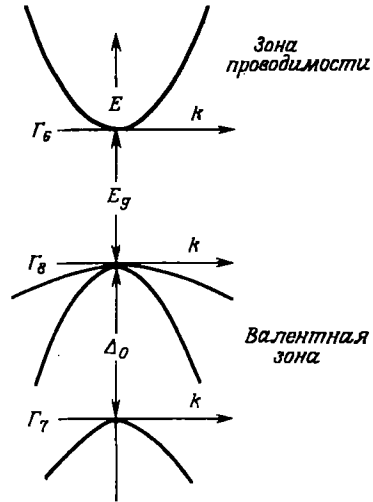


Рис. 2.10. Энергетические зоны для кристалла цинковой обманки вблизи $\mathbf{k} = 0$.

$$\left(\frac{m}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \frac{2}{m} \sum_{\Gamma} \frac{\langle \Gamma_6 | p_{\mu} | \Gamma \rangle \langle \Gamma | p_{\nu} | \Gamma_6 \rangle}{\varepsilon_{\Gamma_6} - \varepsilon_{\Gamma}}. \quad (2.124)$$

Волновые функции валентной зоны представляют собой линейную комбинацию обычных x -, y - и z -компонент p -состояния. Соединения $A^{III}B^V$ имеют кубическую структуру цинковой обманки, поэтому если ограничиться только зонами, изображенными на рис. 2.10, то имеется только один параметр

$$\frac{2}{m} |\langle \Gamma, \mu | p_\mu | s \rangle|^2 \equiv P^2,$$

и для эффективной массы получаем

$$\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{P^2}{3} \frac{3E_g + 2\Delta}{E_g(E_g + \Delta)}. \quad (2.125)$$

Рассмотрим теперь орбитальный момент электрона, находящегося на дне зоны проводимости:

$$\langle \Gamma_6 | L_z | \Gamma_6 \rangle = \sum_{\Gamma} [\langle \Gamma_6 | x | \Gamma \rangle \langle \Gamma | p_y | \Gamma_6 \rangle - \langle \Gamma_6 | y | \Gamma \rangle \langle \Gamma | p_x | \Gamma_6 \rangle]. \quad (2.126)$$

Это выражение можно преобразовать, учитывая, что

$$[x, \mathcal{H}] = \frac{i}{m} p_x + \frac{i\hbar}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)_x. \quad (2.127)$$

Пренебрегая спин-орбитальным вкладом, который, как можно показать, мал, получим для матричного элемента (2.127)

$$\langle \Gamma | x | \Gamma_6 \rangle = \frac{1}{m} \frac{\langle \Gamma | p_x | \Gamma_6 \rangle}{\varepsilon_{\Gamma_6} - \varepsilon_{\Gamma}}. \quad (2.128)$$

Это позволяет нам преобразовать выражение для матричного элемента орбитального момента к виду, аналогичному выражению для эффективной массы. В частности, исключая из этих двух выражений матричный элемент импульса, получим соотношение [2.22]

$$g^* = \frac{\mu^*}{\mu_B} = 1 + \langle \Gamma_6 | L_z | \Gamma_6 \rangle = 2 \left[1 - \frac{\Delta}{3E_g + 2\Delta} \left(\frac{m}{m^*} - 1 \right) \right]. \quad (2.129)$$

В общем случае следует рассматривать дополнительные зоны, для которых соотношение между эффективной величиной g и эффективной массой не столь простое. Тем не менее, если эффективная масса очень мала, величина g может стать достаточно большой. Например, для InSb имеем $m^*/m = -0,014$, а $g^* = -51,4$. Херринг [2.23] показал, что угловой момент (2.126) можно разделить на межатомный и внутриатомный вклады, причем большие значения величины g должны быть связаны с межатомными токами.

В этой главе мы рассмотрели происхождение различных членов в магнитном гамильтониане, которые могут влиять на магнитный отклик системы. В оставшихся главах мы исследуем, как эти члены проявляются при возбуждении системы магнитным полем, изменяющимся в пространстве или во времени.

Глава 3

СТАТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ

В этой главе мы исследуем статическую восприимчивость систем, описываемых гамильтонианом, который можно записать как сумму отдельных членов. Здесь и далее мы будем пользоваться следующим подходом: будем считать, что внешнее магнитное поле вносит возмущение в систему, а затем вычислим отклик системы на это поле. В данной главе мы рассмотрим не зависящее от времени поле $\mathbf{H}$.

В литературе по магнетизму часто различают диэлектрики и проводники. Это различие в основном связано с выбором модели для расчета. Так, диэлектрики характеризуются распределением заряда, достаточно хорошо локализованным в элементарной ячейке; подобные системы могут быть описаны локализованными эффективными спинами. Для металлов характерно наличие свободных электронов, что требует уже совершенно другого описания. Конечно, существуют вещества, например металлы, содержащие ионы редкоземельных элементов, в которых имеют место оба типа распределений зарядов. Более того, у многих магнитных сплавов истинная природа магнитного момента еще не понята. К этому вопросу мы вернемся в гл. 7. В нашем изложении мы все же будем следовать традиции и отдельно обсудим отклик для локализованных моментов и для делокализованных систем.

3.1. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ

Рассмотрим систему из N невзаимодействующих тождественных ионов или молекул. В отсутствие внешнего поля каждый ион или молекула характеризуется гамильтонианом $\mathcal{H}_i^0$. Нас интересует отклик такой системы на малое статическое магнитное поле. Для этого добавим к гамильтониану зеемановский член; тогда полный гамильтониан примет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i = \sum_i (\mathcal{H}_i^0 + \mathcal{H}_i^Z). \quad (3.1)$$

Намагниченность дается формулой (1.49):

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \text{Tr} \{ \rho \mathcal{M}(\mathbf{r}) \}, \quad (3.2)$$

где

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^h [\mu_{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i\alpha}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i\alpha}) \mu_{i\alpha}]. \quad (3.3)$$

Здесь $\mu_{i\alpha}$ — оператор магнитного момента, связанный с α -м электроном i -го иона. Так как ионные электроны взаимодействуют друг с другом, подходящий базис, в котором можно вычислить (3.2), состоит из ионных собственных функций. Следовательно, можно применить теорему Вигнера—Эккарта и заменить (3.3) выражением

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mu_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (3.4)$$

Мы предполагаем, что ионные моменты локализованы в точке. Пока длина волны приложенного поля больше атомных размеров, выражение (3.4) справедливо. Однако, когда в гл. 8 мы будем обсуждать рассеяние нейтронов, это предположение придется видоизменить.

Поскольку мы налагаем статическое поле, матрица плотности не зависит от времени. Следовательно, $[\mathcal{H}, \rho] = 0$. Равновесное решение этого уравнения можно представить в виде

$$\rho = \exp[\beta(F - \mathcal{H})], \quad (3.5)$$

где F — свободная энергия:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (3.6)$$

а Z — статистическая сумма:

$$Z = \text{Tr}[\exp\{-\beta\mathcal{H}\}]. \quad (3.7)$$

Решение (3.5) для матрицы плотности, известное под названием *канонического распределения*, представляет собой квантовомеханическое обобщение классического распределения Гиббса. Используя (3.6) и (3.7), можно записать

$$\rho = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})]}. \quad (3.8)$$

Учитывая вид гамильтониана (3.1), это выражение можно факторизовать:

$$\rho = \frac{\prod_i \exp(-\beta\mathcal{H}_i)}{\text{Tr}\left\{\prod_i \exp(-\beta\mathcal{H}_i)\right\}} = \prod_i \rho_i. \quad (3.9)$$

Следовательно,

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_i \text{Tr}\{\rho_i \mu_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\}, \quad (3.10)$$

что определяет ионный момент

$$\mathbf{M}_i = \text{Tr}\{\rho_i \mu_i\}. \quad (3.11)$$

При выводе выражения (3.10) мы предположили, что можно менять порядки операций взятия следа и суммирования по ионам.

Таким образом, мы пренебрегли возможностью перескока электрона от одного иона к соседнему. Если бы электроны были различимы, например пронумерованы по положению в решетке, то такие переходы были бы запрещены. Следовательно, наше предположение о возможности изменения порядка суммирования эквивалентно предположению о *различимости* ионных электронов. Важность этого предположения станет очевидной в разд. 3.2.

До сих пор мы ничего не говорили о пространственном изменении приложенного поля. Предположим, что оно имеет волновую форму

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H} \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Мы всегда будем предполагать, что волновой вектор $\mathbf{q}_0$ представляет собой один из дискретных волновых векторов, лежащих внутри первой зоны Бриллюэна рассматриваемого кристалла. Учтем, что моменты могут находиться только в некоторых определенных точках. Если приложенное поле не меняется существенно внутри ячейки, то собственные значения энергии иона будут соответствовать однородному полю $\mathbf{H}_i = \mathbf{H} \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{R}_i)$. Магнитный момент иона есть

$$\mu_i = - \frac{\partial \mathcal{H}_i}{\partial \mathbf{H}_i}. \quad (3.13)$$

Если E_n — собственные значения для i -го иона, то ионный момент в направлении приложенного поля описывается выражением

$$M_i \equiv \text{Tr} \{ \rho_i \mu_i \} = - \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} (\partial E_n / \partial H_i)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)}. \quad (3.14)$$

Собственные значения E_n являются функциями поля H_i ; разложив их по степеням поля, получим

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H_i + E_n^{(2)} H_i^2 + \dots \quad (3.15)$$

Так как мы рассматриваем пробное магнитное поле, можно считать его сколь угодно малым. В частности, предположим, что зависящие от поля поправки к энергии в уравнении (3.15) меньше тепловой энергии. Тогда

$$\exp(-\beta E_n) = \exp(-\beta E_n^{(0)}) (1 - \beta E_n^{(1)} H_i - \dots), \quad (3.16)$$

и выражение (3.14) принимает вид

$$M_i = - \frac{\sum_n \exp(-\beta E_n^{(0)}) (1 - \beta E_n^{(1)} H_i - \dots) (E_n^{(1)} + 2E_n^{(2)} H_i + \dots)}{\sum_n \exp(-\beta E_n^{(0)}) (1 - \beta E_n^{(1)} H_i - \dots)}. \quad (3.17)$$

Предполагая, что ион не имеет момента в отсутствие поля, и оставляя только линейные по полю члены, находим

$$M_i = \frac{\sum_n (\beta E_n^{(1)2} - 2E_n^{(2)}) \exp(-\beta E_n^{(0)})}{\sum_n \exp(-\beta E_n^{(0)})} H_i \equiv \chi_i H_i, \quad (3.18)$$

что определяет величину χ_i . Подставляя это выражение в формулу (3.10) и совершая преобразование Фурье по пространственным координатам, получаем

$$M_z(\mathbf{k}) = \sum_i M_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i),$$

что можно записать как

$$M_z(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{1}{V} \sum_i \chi_i \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i] \right) H(\mathbf{q}),$$

где

$$H(\mathbf{q}) = \frac{HV}{2} [\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_0) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)].$$

Следовательно,

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_i \chi_i \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i]. \quad (3.19)$$

Если в каждом узле кристаллической решетки существует момент, то сумма в этом выражении даст $N\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{q})$, и

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{N \sum_n (\beta E_n^{(1)2} - 2E_n^{(2)}) \exp(-\beta E_n^{(0)})}{V \sum_n \exp(-\beta E_n^{(0)})}.$$

Независимость χ от $\mathbf{q}$ является следствием нашего предположения о том, что намагниченность везде пропорциональна локальному полю. Тогда неудивительно, что

$$\chi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \chi(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} \chi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.20)$$

Рассмотрим теперь несколько конкретных примеров применения формулы (3.19).

3.1.1. ДИАМАГНЕТИЗМ

В разд. 2.2 мы обнаружили, что зеемановский гамильтониан для ионной или молекулярной системы электронов имеет вид

$$\mathcal{H}_i^Z = \sum_{\alpha} \left[\mu_B \mathbf{l}_{\alpha} \cdot \mathbf{H}_i + \frac{e^2 H_i^2}{8mc^2} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) + \mu_B \boldsymbol{\sigma}_{\alpha} \cdot \mathbf{H}_i \right]. \quad (3.21)$$

Влияние этого взаимодействия на собственные значения можно оценить по теории возмущений с собственными функциями $\mathcal{H}_i^0$ в качестве невозмущенных состояний. Диамагнитной называется такая система, в которой все матричные элементы орбитального и спинowego угловых моментов равны нулю. Следовательно, единственные поправки к энергии обусловлены вторым членом в (3.21). Если собственные функции гамильтониана $\mathcal{H}_i^0$ записать как $|n\rangle$, то

$$E_n^{(2)} = \frac{e^2}{8mc^2} \langle n | \sum_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) | n \rangle. \quad (3.22)$$

Заметим, что в выражение для восприимчивости входит статистическое среднее от суммы

$$\sum_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2).$$

Его обычно представляют как произведение $(2/3) Z$ на средний квадрат радиуса $\langle r^2 \rangle$. Следовательно, для диамагнитного вклада в величину обобщенной восприимчивости (3.19) получаем выражение

$$\chi_{\text{diam}} = - \frac{Ze^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle. \quad (3.23)$$

Знак минус здесь появляется в соответствии с законом Ленца, согласно которому при изменении магнитного потока в системе зарядов возникают токи в таком направлении, чтобы они компенсировали изменение потока. Эти токи обуславливают появление диамагнитного момента.

В твердых диэлектриках молярная восприимчивость имеет порядок -10^{-5} см³/моль. Это соответствует очень малому индуцированному моменту атома, равному 10^{-8} H_i магнетонов Бора.

Заметим, что диамагнитная восприимчивость оказывается зависящей от выбора начала координат при вычислении $\langle r^2 \rangle$. Такая неоднозначность, к сожалению, реальна. Ван-Флек показал, что изменение положения начала координат как раз компенсируется соответствующим изменением *парамагнитной восприимчивости Ван-Флека* [3.1], которая будет обсуждаться в следующем разделе. Для отдельного атома или иона центр обычно выбирается в ядре. В этом случае вклад Ван-Флека мал и диамагнитная восприимчивость хорошо описывается формулой (3.23). Однако для многоатомных молекул мы должны учитывать одновременно оба вклада в восприимчивость.

3.1.2. ПАРАМАГНЕТИЗМ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В предыдущем обсуждении мы предполагали, что все матричные элементы орбитального и спинowego угловых моментов, как диагональные, так и недиагональные, равны нулю. Однако

наиболее интересные проблемы в магнетизме возникают именно тогда, когда эти матричные элементы не равны нулю. Рассмотрим отклик таких ионов на статическое поле. Так как кристаллическое поле существенно влияет на орбитальный угловой момент, удобно рассмотреть ионы переходных и редкоземельных металлов по отдельности.

В разд. 2.3 мы видели, что ионы переходных металлов можно описывать спинным гамильтонианом. Рассмотрим частный случай, когда кристаллическое поле полностью снимает орбитальное вырождение. Спинный гамильтониан, который описывает самое низкое орбитальное состояние, имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = g_{\parallel} \mu_B H S_z - \mu_B^2 \Lambda_{\parallel} H^2. \quad (3.24)$$

Если взять собственные функции S_z в качестве невозмущенных состояний, то орбитальный синглет расщепляется на $2S + 1$ состояний, характеризуемых квантовым числом проекции спина M_S :

$$E_{M_S} = E_{M_S}^0 + g_{\parallel} \mu_B M_S H - \mu_B^2 \Lambda_{\parallel} H^2. \quad (3.25)$$

Сопоставляя (3.15) и используя (3.14), находим, что восприимчивость при ($k = 0$, $q = 0$) можно записать в виде суммы восприимчивостей Ланжевена и Ван-Флека

$$\chi(0, 0) = \chi_{\text{Lang}} + \chi_{\text{vV}}, \quad (3.26)$$

где

$$\chi_{\text{Lang}} = \frac{N}{V} \frac{g_{\parallel}^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{\sum_{M=-S}^S M_S^2}{2S+1} = \frac{N}{V} \frac{g_{\parallel}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T}, \quad (3.27)$$

$$\chi_{\text{vV}} = \frac{N}{V} 2\mu_B^2 \Lambda_{\parallel}; \quad (3.28)$$

выражение (3.27) служит определением постоянной Кюри C .

Восприимчивость Ван-Флека обусловлена той частью орбитального момента, которая примешивается от возбужденных состояний к основному состоянию благодаря орбитальному эффекту Зеемана. Этот вклад не зависит от температуры из-за использования предположения о том, что разность энергий основного состояния и вышележащего орбитального состояния, определяющая величину $\Lambda_{\parallel}$, больше, чем $k_B T$. Если это условие не выполняется, то нужно учитывать сдвиг уровня этого более высокого состояния, в результате чего восприимчивость Ван-Флека будет зависеть от температуры¹⁾.

Как впервые экспериментально установил Пьер Кюри в 1895 г., восприимчивость Ланжевена обратно пропорциональна темпе-

¹⁾ В таком случае изменится и χ_{Lang} , так как часть магнитных ионов перейдет в возбужденное состояние. — *Прим. перев.*

ратуре. Эта зависимость носит название закона Кюри. Экспериментальное значение константы Кюри C используется для определения эффективного момента в единицах магнетона Бора с помощью соотношения

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{(N/V) \mu_B^2}}. \quad (3.29)$$

Если экспериментальные значения μ_{eff} сравнить с теоретическими значениями чисто спиновых моментов (табл. 3.1), то видно,

Таблица 3.1

Эффективные моменты ионов переходных металлов

	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
$2\sqrt{S(S+1)}$	1,73	2,83	3,87	4,0	5,92	4,90	3,87	2,83	1,73
μ_{eff} (экспер.)	1,8	2,8	3,8	4,9	5,9	5,4	4,8	3,2	1,9
$g_J \sqrt{J(J+1)}$	1,55	1,63	0,77	0	5,92	6,70	6,63	5,59	3,55
λ , см ⁻¹	154	105	91	88	—	—103	—178	—325	—829

что для первой половины периода наблюдается почти полное замораживание. Орбитальный вклад становится более существенным во второй половине периода, ибо возрастает λ — константа спин-орбитального взаимодействия [3.2].

Условие сильных статических полей и низких температур может быть реализовано в эксперименте, поэтому сравнительно нетрудно достичь нелинейную область насыщения. Чтобы описать такую ситуацию, мы должны использовать более общее выражение (3.14) для ионного момента. Восприимчивость Ван-Флека не меняется, а восприимчивость Ланжевена становится равной

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Lang}} &= -\frac{Ng_{\parallel} \mu_B S}{HV} \frac{\sum_{M_S=-S}^S \exp(-\beta g_{\parallel} \mu_B H M_S) M_S / S}{\sum_{M_S=-S}^S \exp(-\beta g_{\parallel} H M_S)} = \\ &= \frac{Ng_{\parallel} \mu_B S}{HV} B_S \left(\frac{g_{\parallel} \mu_B S H}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (3.30)$$

где функция $B_S(g_{\parallel} \mu_B S H / k_B T)$ называется *функцией Бриллюэна*. Заметим, что если $S = 1/2$, то $B_{1/2}(x) = \text{th } x$.

Экспериментаторы обычно строят график зависимости обратной восприимчивости от температуры. На рис. 3.1 изображена функция $1/\chi$ для спина $3/2$ в поле 30 000 Э. Так как постоянная Кюри имеет порядок единицы, вклад Ван-Флека становится ва-

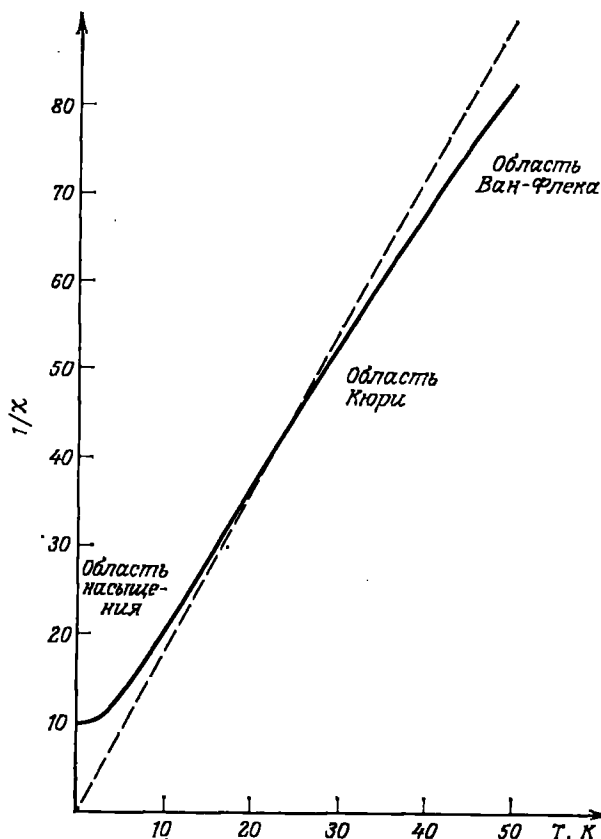


Рис. 3.1. Зависимость обратной восприимчивости от температуры для спина $3/2$ в поле 30 000 Э.

жен только при $T > \chi_{VV}^{-1}$. Обычно восприимчивость Ван-Флека имеет порядок 10^{-5} , однако на рис. 3.1 было выбрано более высокое значение 10^{-3} , чтобы вклад этой восприимчивости был более заметен.

При выводе формулы (3.17) было использовано единственное предположение, состоящее в том, что зеемановская энергия меньше тепловой. Следовательно, это выражение применимо также в том случае, когда тепловая энергия превосходит энергию кристаллического поля. В этом случае мы должны обращать внимание на учет соответствующих энергий E_n . Ниже будет рассмотрен пример учета возбужденных состояний.

3.1.3. ПАРАМАГНЕТИЗМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Действие кристаллического поля на редкоземельные ионы, вообще говоря, весьма мало по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием. Рассмотрим поэтому редкоземельный ион, ко-

торый описывается собственными функциями, характеризуемыми квантовыми числами J , M_J , L и S . Возмущающий зеемановский гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (L + 2S) \cdot H. \quad (3.31)$$

Если ограничиться набором состояний с наименьшим значением J и направить ось z вдоль приложенного поля, то гамильтониан примет вид

$$\mathcal{H}_Z = g_J \mu_B H J_z. \quad (3.32)$$

В результате такого взаимодействия состояние J расщепляется на $2J + 1$ состояний с энергиями

$$E_{J, M_J} = g_J \mu_B M_J H. \quad (3.33)$$

Из (3.15) и (3.19) находим

$$\chi(0, 0) = \frac{N}{V} \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}, \quad (3.34)$$

а из (3.29) получаем для эффективного момента

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}. \quad (3.35)$$

Моменты большинства редкоземельных ионов хорошо согласуются с найденными по формуле (3.35). Заметное исключение составляет ион Eu^{3+} . Он имеет конфигурацию $4f^8$, которая соответствует основному состоянию 7F_0 . Следовательно, $J = 0$ и момент μ_{eff} также должен равняться нулю. Однако экспериментально при комнатной температуре было найдено, что момент составляет 3,4 магнетона Бора. Чтобы понять это расхождение, заметим, что возбужденное состояние 7F_1 лежит примерно на $\Delta/k_B \approx 350$ К выше основного состояния. Следовательно, мы должны учесть влияние этого состояния на восприимчивость. Существуют два эффекта, которые необходимо учесть: добавка в выражение (3.19) членов, связанных с возбужденным состоянием, и сдвиг энергии основного состояния вследствие зеемановского взаимодействия с возбужденным состоянием.

С помощью теории возмущений находим поправку к энергии в первом приближении:

$$E_{J, M_J}^{(1)} = g_J \mu_B H \langle J, M_J | J_z | J, M_J \rangle \quad (3.36)$$

и во втором приближении:

$$E_{J, M_J}^{(2)} H^2 = \mu_B^2 H^2 \sum_{J', M_J'} \frac{|\langle J, M_J | L_z + 2S_z | J', M_J' \rangle|^2}{E_{J, M_J}^{(0)} - E_{J', M_J'}^{(0)}}. \quad (3.37)$$

Из свойств углового момента (см. [3.3]) следует, что матричный элемент в формуле (3.37) не обращается в нуль только при $J' =$

$= J \pm 1$ и $M'_{J'} = M_J$. Следовательно, во второй порядок дают вклад только состояния $|0, 0\rangle$ и $|1, 0\rangle$. Соответствующий матричный элемент есть $\langle 0, 0 | L_z + 2S_z | 1, 0 \rangle = 2$; окончательно получаем следующие собственные значения:

$$\begin{aligned} E_{0,0} &= -\frac{4\mu_B^2 H^2}{\Delta}, \\ E_{1,-1} &= \Delta - g_1 \mu_B H, \\ E_{1,0} &= \Delta + \frac{4\mu_B^2 H^2}{\Delta}, \\ E_{1,1} &= \Delta + g_1 \mu_B H, \end{aligned} \quad (3.38)$$

где g_1 — значение g -фактора Ланде, определяемого выражением (2.112), для $J = 1$. Собственные значения показаны на

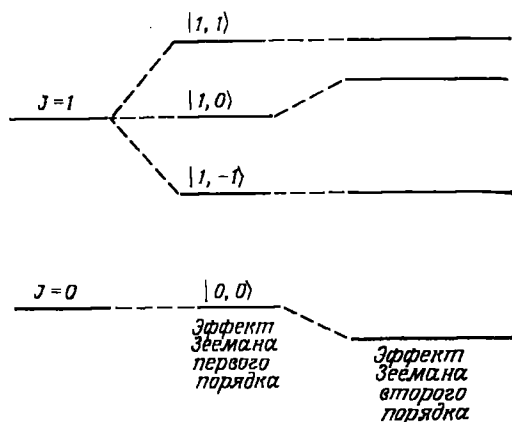


Рис. 3.2. Влияние зеемановского взаимодействия на нижние состояния Eu^{2+} .

рис. 3.2. Подставляя полученные результаты в выражение (3.19), получаем для эффективного момента при комнатной температуре значение 3,2 магнетона Бора, что гораздо лучше согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, мы нашли, что восприимчивость диэлектрика, содержащего невзаимодействующие ионные моменты, определяется выражением

$$\chi(T) = \chi_{\text{diam}} + \chi(T)_{\text{Lang}} + \chi_{\text{VV}}, \quad (3.39)$$

а температурная зависимость обусловлена в первую очередь восприимчивостью Ланжевена или Кюри.

3.2. МЕТАЛЛЫ

Изучим теперь отклик неферромагнитного металла на приложенное поле. Статическая реакция на однородное поле впервые была исследована Паули, рассмотревшим спиновый парамагнетизм, и Ландау, который рассмотрел орбитальный диамагнетизм.

3.2.1. ДИАМАГНЕТИЗМ ЛАНДАУ

Исследуем орбитальный момент, индуцированный статическим внешним полем в металле со свободными электронами. Пока будем пренебрегать спинами электронов металла. Как указывалось в разд. 1.2, классический подход к этой проблеме приводит к выводу, что металл никак не реагирует на внешнее поле. Однако из квантовомеханического рассмотрения следует, как впервые показал Ландау [3.4], что система свободных электронов в действительности реагирует на внешнее поле и реакция эта диамагнитная. Ландау решил уравнение Шредингера для одного электрона в магнитном поле; при помощи найденных собственных значений он смог вычислить свободную энергию и получить намагниченность. Соответствующая восприимчивость оказалась равной $-1/3$ той восприимчивости, которая была получена Паули для спинового парамагнетизма. Это соотношение справедливо при любой температуре как для вырожденных, так и для невырожденных систем свободных электронов.

Пайерлс [3.5] перенес расчеты Ландау на случай почти связанных электронов в периодическом потенциале кристаллической решетки, а Вильсон [3.6] рассмотрел почти свободные электроны. Было найдено, что учет влияния решетки фактически сводится к умножению результата Ландау на m/m^* , где m^* — эффективная масса электрона вблизи поверхности Ферми.

Интересно обсудить, почему теорема Ван Леевен не выполняется в квантовомеханическом случае. Причина заключается в том, что электроны, орбиты которых пересекаются с границей, имеют, вообще говоря, большие квантовые числа. Следовательно, их энергия также велика, что делает их термодинамически менее существенными, чем электроны в массе металла. Следовательно, диамагнитный момент преобладает теперь над парамагнитным, обусловленным «пограничными» электронами.

Проблема граничных эффектов возникает в том случае, если для вычисления восприимчивости вначале точно решают уравнение Шредингера для уровней энергии и затем используют их для нахождения статистической суммы. Зондхаймер и Вильсон [3.7] отметили, что все трудности, связанные с граничным эффектом, можно обойти, если вычислять статистическую сумму, не зная точных значений уровней энергии.

Мы теперь вычислим восприимчивость Ландау другим методом (см. [3.8]), который ближе к нашей концепции отклика си-

стемы. Предположим, что имеется система свободных электронов, характеризующаяся сферической поверхностью Ферми. Наложим внешнее статическое магнитное поле $\mathbf{H}_0(\mathbf{r})$, которое обусловлено внешним током с плотностью $\mathbf{J}_0(\mathbf{r})$. Согласно уравнению Максвелла,

$$\nabla \times \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{c} \langle \mathbf{J}_0(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.40)$$

Это поле индуцирует в системе электронов ток с плотностью $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, который в свою очередь создаст дополнительное поле. Результирующее полное локальное поле, которое мы обозначим $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, также связано с токами уравнением Максвелла:

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{c} \langle \mathbf{J}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.41)$$

Определенное таким образом локальное поле имеет равную нулю дивергенцию. Следовательно, его можно выразить через вектор-потенциал:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (3.42)$$

Скорость электрона в этом случае будет равна

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{m} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (3.43)$$

Оператор индуцированной плотности тока связан со скоростью следующим образом:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2} \sum_i [\mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{v}_i]. \quad (3.44)$$

Согласно соотношению (1.8), среднее значение плотности тока определяет намагнитченность:

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = c \nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}). \quad (3.45)$$

Используя преобразование Фурье уравнений (3.41), (3.42) и (3.45) и определение восприимчивости $\mathbf{M}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{H}_0(\mathbf{q})$, получаем

$$\chi(\mathbf{q}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\langle \mathbf{J}(\mathbf{q}) \rangle}{\langle \mathbf{J}(\mathbf{q}) \rangle - (cq^2/4\pi) \mathbf{A}(\mathbf{q})}. \quad (3.46)$$

Следовательно, если мы сможем вычислить среднее значение плотности тока в низшем порядке по вектор-потенциалу, то получим выражение для восприимчивости.

Вводя фурье-образ $\mathbf{p}_q$ оператора импульса, определяемый как

$$\mathbf{p}_q \equiv \frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{p}_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i), \quad (3.47)$$

из (3.44) находим

$$\langle J(q) \rangle = \frac{e}{m} \langle p_q \rangle - \frac{Ne^2}{mcV} A(q). \quad (3.48)$$

Для получения диагональных компонент восприимчивости χ необходимо найти среднее значение той компоненты p_q , которая параллельна $A(q)$ в низшем порядке по вектор-потенциалу. Если $\hat{n}$ — единичный вектор, параллельный $A(q)$, то нам нужно вычислить $\langle p_q \cdot \hat{n} \rangle$. Для этого используем теорию возмущений.

В присутствии поля гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m} \left[p_i - \frac{e}{c} A(r_i) \right]^2. \quad (3.49)$$

Так как член, выражающий кинетическую энергию, отвечает невозмущенной сфере Ферми, возмущение в низшем порядке есть

$$\mathcal{H}_1 = - \frac{e}{mc} \sum_i A(r_i) \cdot p_i. \quad (3.50)$$

Разлагая $A(r_i)$ в ряд Фурье и используя (3.47), получаем

$$\mathcal{H}_1 = - \frac{e}{mcV} \sum_k A(k) \cdot p_k. \quad (3.51)$$

Записывая собственные состояния возмущенной системы как $|n\rangle$, а невозмущенной как $|n\rangle$, имеем

$$|0\rangle = |0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{(n | \mathcal{H}_1 | 0)}{E_0 - E_n} |n\rangle. \quad (3.52)$$

Следовательно,

$$\langle p_q \cdot \hat{n} \rangle \hat{n} = \frac{2e}{mcV} \sum_{n \neq 0} \frac{|(n | p_q \cdot \hat{n} | 0)|^2}{E_n - E_0} A(q). \quad (3.53)$$

Так как $|n\rangle$ — многоэлектронные состояния и оператор p_q также многоэлектронный, удобно перейти к операторам вторичного квантования

$$p_q \cdot \hat{n} = \sum_k \hbar k \cdot \hat{n} c_{k+q}^\dagger c_k. \quad (3.54)$$

Тогда состояние $|n\rangle$ соответствует тому, что мы взяли электрон в состоянии k внутри сферы Ферми и перенесли его в состояние $k+q$ вне поверхности Ферми. Мы можем, таким образом, записать $\langle p_q \cdot \hat{n} \rangle$ как

$$\langle p_q \cdot \hat{n} \rangle \hat{n} = \frac{2e}{cV} \sum_{\substack{k \leq k_F \\ |k+q| > k_F}} \frac{(k \cdot \hat{n})^2}{k \cdot q + q^2/2} A(q). \quad (3.55)$$

Заменив здесь сумму интегралом, получим для восприимчивости выражение

$$\chi_L(q) = \chi_L \frac{3k_F^2}{2q^2} \left[1 + \frac{q^2}{4k_F^2} - \frac{k_F}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right)^2 \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right], \quad (3.56)$$

где

$$\chi_L = - \frac{(N/V) e^2}{4mc^2 k_F^2} = - \frac{e^2 k_F}{12\pi^2 mc^2}. \quad (3.57)$$

Второе выражение было получено с использованием равенства $N/V = k_F^3/3\pi^2$, в котором учитывается, что для каждой точки

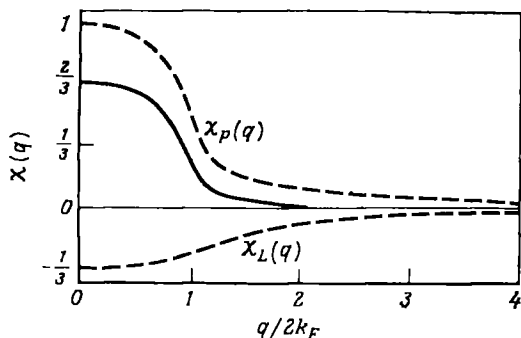


Рис. 3.3. Зависимость восприимчивости Ландау и Паули от волнового вектора. Их сумме соответствует сплошная кривая.

k -пространства имеется двукратное спиновое вырождение. Этот результат был получен Ландау для случая $q = 0$. Как мы увидим в следующем разделе, эта восприимчивость составляет как раз $-1/3$ от восприимчивости Паули. Зависимость $\chi_L(q)$ от q представлена на рис. 3.3.

Как мы уже говорили, Пайерлс рассмотрел влияние периодического потенциала на орбитальную восприимчивость. Полученный им результат в пренебрежении межзонными эффектами имеет вид [3.9]

$$\chi_{LP} = - \frac{e^2}{48\pi^3 \hbar^2 c^2} \int \left[\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] \frac{dS}{|\nabla_k \epsilon|}. \quad (3.58)$$

Если $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, то получим множитель m/m^* , о котором говорилось ранее.

В общем случае выражение для орбитальной восприимчивости невзаимодействующих блоховских электронов было получено в начале 60-х годов, однако эти формулы слишком сложны. В 1970 г. Фукаяма [3.10] предложил новую формулировку, позволившую непосредственно провести вычисления с учетом релятивистских эффектов. Оказывается, что восприимчивость

очень чувствительна к положению уровня Ферми относительно критических точек в зоне Бриллюэна. Это видно из рис. 3.4, где изображена восприимчивость (в единицах восприимчивости Ландау) для простой модели, которая является периодической вдоль оси x и соответствует движению свободных электронов по остальным направлениям. Большой диамагнетизм висмута как раз возникает благодаря такому межзонному взаимодействию и имеет такую же физическую интерпретацию, как и большие значения g , которые обусловлены большими межзатомными вихревыми токами (см. стр. 78).

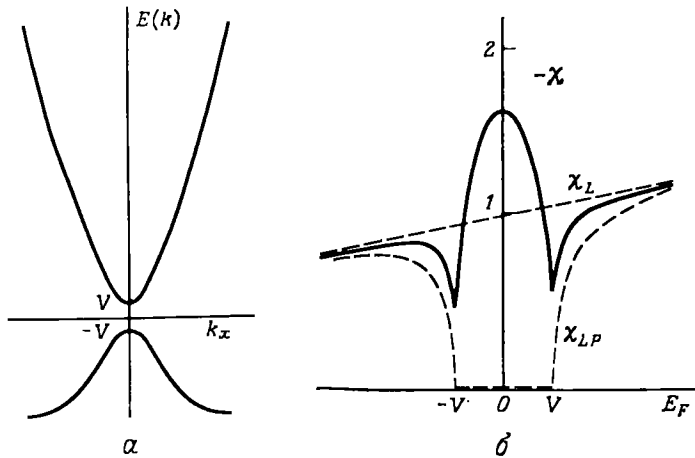


Рис. 3.4. Зависимость орбитальной восприимчивости от энергии Ферми (б) и соответствующая зонная структура (а).

Электроны в других зонах, кроме s -зон, могут давать орбитальный *парамагнитный* вклад, на что впервые указали Кубо и Обата [3.11]. Орбитальный парамагнитный вклад имеет то же происхождение, что и восприимчивость Ван-Флека в случае локализованных электронов. Таким образом, это эффект второго порядка, учитывающий орбитальную часть зеемановского взаимодействия. Для металлов он имеет следующий вид:

$$\chi_{\text{orb}} = \frac{2\mu_B^2}{(2\pi)^3} \int dk \sum_{m' \neq m} \frac{f(\epsilon_{m\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{m'\mathbf{k}})}{\epsilon_{m'\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}} |\langle m'\mathbf{k} | \mathbf{L} | m\mathbf{k} \rangle|^2, \quad (3.59)$$

где $\epsilon_{m\mathbf{k}}$ — энергия электрона с волновым числом $\mathbf{k}$ в зоне с номером m , а множитель 2 в числителе возникает за счет двух спинных состояний.

Наконец, следует отметить, что для сверхпроводников из-за наличия щели в энергетическом спектре $\langle \mathbf{p}_q \cdot \hat{\mathbf{n}} \rangle = 0$. Поэтому

$$\chi(q)_{\text{super}} = -\frac{1}{4\pi} \frac{\omega_p^2/c^2}{q^2 + \omega_p^2/c^2}, \quad (3.60)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$ — плазменная частота. Соответствующая глубина экранировки равна лондоновской глубине проникновения $(mc^2/4\pi ne^2)^{1/2}$. При $q \rightarrow 0$ величина $\chi(q)$ стремится к восприимчивости абсолютного диамагнетика $-1/4\pi$.

3.2.2. ЭФФЕКТ ДЕ ГААЗА—ВАН АЛЬФЕНА

Как и при рассмотрении ионов, нелинейные эффекты появляются при очень низкой температуре или в очень больших полях, таких, что $\mu_B H > k_B T$. В случае диамагнетизма металлов нелинейность проявляется в периодическом изменении индуцированного момента как функции $1/H$. Такое поведение было предсказано Ландау [3.4], подробно изучено Пайерлсом [3.5] и наблюдалось де Гаазом и Ван Альфеном [3.12]. *Эффект де Гааза—Ван Альфена*, как известно, сейчас стал играть важную роль при определении формы поверхностей Ферми.

Подход, основанный на теории возмущений и использованный для вычисления восприимчивости Ландау, недостаточен для описания эффекта де Гааза—Ван Альфена. Поэтому мы будем вычислять восприимчивость, исходя из свободной энергии, которую в свою очередь можно найти, если известны точные значения уровней энергии. Следует упомянуть о том, что для вырожденной системы электронов, как показали Зондхаймер и Вильсон [3.7], свободная энергия дается обратным преобразованием Лапласа классической статистической суммы $Z(\beta)$, где $\beta = 1/k_B T$ рассматривается как комплексная переменная. Интересно отметить, что при этом $Z(\beta)$ имеет в начале координат точку ветвления, ответственную за диамагнетизм Ландау, и серию полюсов на мнимой оси, которые приводят к осцилляциям де Гааза—Ван Альфена.

Уравнение Шредингера для электрона в однородном магнитном поле имеет вид

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = E\psi. \quad (3.61)$$

Как заметил Ландау, наиболее удобно пользоваться такой калибровкой векторного потенциала, в которой $\mathbf{A} = Hx\hat{y}$. Тогда из (3.61) имеем

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - i \frac{eH}{\hbar c} x \right)^2 \psi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (3.62)$$

Если искать решение в виде

$$\psi = \exp [i (k_y y + k_z z)] \varphi (x),$$

то функция $\varphi (x)$ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - k_z^2 - \left(k_y - \frac{eH}{\hbar c} x \right)^2 \right] \varphi = 0. \quad (3.63)$$

Но это как раз уравнение Шредингера для одномерного гармонического осциллятора с центром в точке $x_0 = \hbar c k_y / eH$. Следовательно, можно сразу же записать собственные функции:

$$\begin{aligned} \psi_{n, k_y, k_z} &= \frac{N_n}{\sqrt{L_y L_z}} \exp [i (k_y y + k_z z)] \exp [-(\alpha^2/2) (x - x_0)^2] \times \\ &\times H_n [\alpha (x - x_0)], \end{aligned} \quad (3.64)$$

где N_n — нормировочный множитель, H_n — полином Эрмита, $\alpha = (m\omega_c/\hbar)^{1/2}$, $\omega_c = |e|H/mc$ — циклотронная частота. Собственные значения энергии равны

$$E_{n, k_y, k_z} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (3.65)$$

Теперь мы можем перейти к вычислению момента при помощи статистической суммы (3.7). При вычислении следа нужно помнить о сохранении полного числа электронов. Такой вопрос не возникает при исследовании диэлектриков, где все ионы или электроны различимы. В металлах, однако, нет ионных центров, с которыми можно было бы связать отдельные электроны и, таким образом, отличать их. Следовательно, у нас есть система N действительно неразличимых частиц. В такой ситуации удобно суммировать по *всем* возможным состояниям независимо от числа частиц в них, а в функцию распределения ввести множитель, учитывающий сохранение полного числа частиц. В математике такой множитель называется *множителем Лагранжа*. В нашем случае его называют *химическим потенциалом*. Таким образом, мы берем равновесную матрицу плотности следующего вида:

$$\rho = \exp [\beta (\Omega - \mathcal{H} + \lambda \mathcal{N})], \quad (3.66)$$

где Ω — термодинамический потенциал:

$$\Omega = -k_B T \ln Q \quad (3.67)$$

и Q — большая статистическая сумма:

$$Q = \text{Tr} \{ \exp [-\beta (\mathcal{H} - \lambda \mathcal{N})] \}. \quad (3.68)$$

Здесь $\mathcal{N}$ — оператор полного числа частиц, а λ — химический потенциал, определяемый из условия

$$\langle \mathcal{N} \rangle = N. \quad (3.69)$$

След в формуле (3.68) берется без ограничений на полное число частиц. Выражение (3.66) называется *большим каноническим распределением*.

Поскольку полное число частиц не зависит от магнитного поля, равенство (1.22), очевидно, можно обобщить, записав

$$M = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial H} \ln \Omega. \quad (3.70)$$

При вычислении следа в формуле (3.68) в качестве базисных состояний возьмем (1.99). Поскольку нет ограничений на полное число частиц, существует одно состояние без частиц, $|0_1, 0_2, \dots, 0_i, \dots, 0_\infty\rangle$, бесконечно много состояний с одной частицей $|1_1, 0_2, \dots, 0_i, \dots\rangle$ и т. д. Здесь i обозначает набор квантовых чисел $\{n, k_y, k_z\}$. Таким образом, Q принимает вид

$$Q = 1 + \sum_i \exp[-\beta(E_i - \lambda)] + \\ + \sum_{i \neq j} \exp[-\beta(E_j - \lambda)] \exp[-\beta(E_i - \lambda)] + \dots \quad (3.71)$$

Это выражение можно записать как

$$Q = \prod_i (1 + \exp[-\beta(E_i - \lambda)]). \quad (3.72)$$

Следовательно, термодинамический потенциал принимает вид

$$\Omega = -k_B T \sum_i \ln(1 + \exp[-\beta(E_i - \lambda)]). \quad (3.73)$$

В отсутствие магнитного поля состояния характеризовались бы своим волновым вектором $\mathbf{k}$, а сумма в равенстве (3.73) сворачивалась бы в интеграл по $\mathbf{k}$ -пространству. В присутствии поля состояния характеризуются квантовыми числами n, k_y и k_z . Первоначальные распределения точек в плоскости $k_x k_y$ собираются в параллельные оси k_z «трубки», обозначаемые квантовыми числами n . Так как полное число состояний должно оставаться постоянным, находим, что число состояний на элемент длины dk_z такой трубки есть $(eHV/2\pi^2\hbar c) dk_z$. Следовательно, сумму по i в равенстве (3.73) можно заменить суммой по n и интегралом по k_z [3.13]:

$$\Omega = k_B T \left(\frac{eHV}{2\pi^2\hbar c} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \sum_{n=0}^{\infty} \ln(1 + \exp[-\beta(E(n, k_z) - \lambda)]). \quad (3.74)$$

Получающийся в результате термодинамический потенциал дает два вклада в восприимчивость. Первый точно совпадает

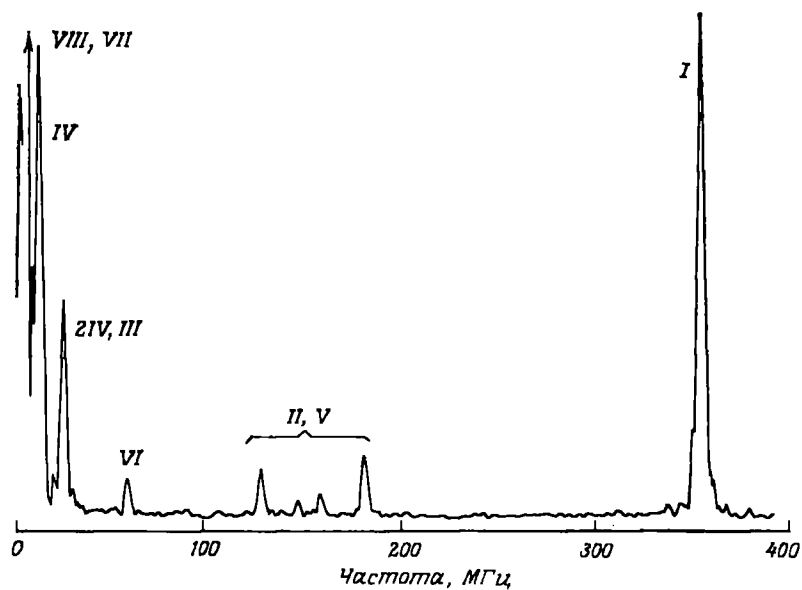
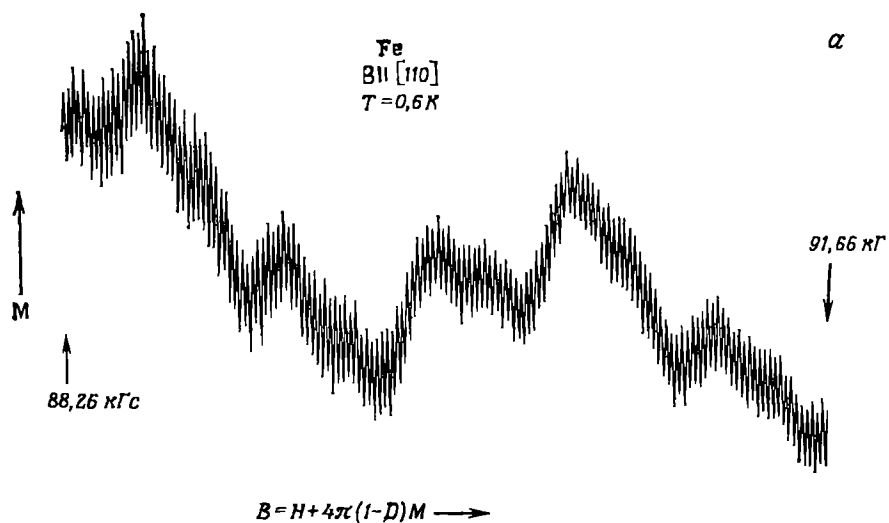


Рис. 3.5. Осциллирующая компонента диамагнитного момента в железе (а) и ее частотный спектр (б). (С разрешения Г. Г. Лонзариха.)

с результатом Ландау, который мы уже получили. Второй имеет осцилляторный вид

$$\Omega^{(2)} \approx 2k_B T \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{eH}{2\pi s \hbar} \right)^{3/2} \frac{|A_0''|^{-1/2}}{\text{sh} (2\pi^2 s k_B T / \hbar \omega_c)} \cos \left(\frac{s \hbar}{eH} A_0 \pm \frac{\pi}{4} \right). \quad (3.75)$$

В этом выражении A_0 — экстремальная площадь поперечного сечения поверхности Ферми на некоторой высоте $k_z = k_0$. Разложение площади поперечного сечения вблизи этой точки имеет вид

$$A = A_0 \pm \frac{1}{2} (k_z - k_0)^2 A_0'' + \dots, \quad (3.76)$$

что определяет A_0'' . Выражение (3.75) показывает, что магнитная восприимчивость содержит член, представляющий собой осциллирующую функцию от $1/H$. Более того, период этих осцилляций непосредственно определяет экстремальную площадь сечения поверхности Ферми, перпендикулярного направлению магнитного поля.

На рис. 3.5, а изображена осциллирующая компонента намагниченности для железа. Поскольку спинам, направленным «вверх» и «вниз», отвечают собственные поверхности Ферми со сложной топологией, вклад в эффект де Гааза—Ван Альфена дают разные сечения. Площадь сечений определяется из анализа частотного спектра намагниченности, показанного на рис. 3.5, б. Площадь A поперечного сечения, выраженная в атомных единицах, пропорциональна частоте F в мегагерцах, а именно $A = 2,673 \cdot 10^{-3} F$. Комбинируя эти данные с расчетом зонной структуры, можно построить поверхность Ферми.

3.2.3. КВАНТОВЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА¹⁾

В двумерной системе существование уровней Ландау приводит к весьма интересным следствиям. Уравнение движения электрона в электрическом и магнитном полях имеет вид

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e \left(\mathcal{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) - m^* \frac{\mathbf{v}}{\tau}.$$

В стационарном случае ($d\mathbf{v}/dt = 0$) для сильных магнитных полей (при $\omega_c \tau \gg 1$) это уравнение можно записать следующим образом:

$$0 = e\mathcal{E}_x + \frac{eH}{c} v_y.$$

¹⁾ См. литературу на стр. 5. — Прим. ред.

Плотность тока в y -направлении равна Neu_y , где N — плотность электронов, следовательно, холловскую проводимость можно представить в виде

$$\sigma_{xy} = \frac{j_y}{\mathcal{E}_x} = -\frac{Nec}{H}.$$

Если мы предположим, что все электроны проводимости находятся на уровнях Ландау, а уровень Ферми расположен между n -м и $n+1$ -м уровнями Ландау, то плотность N будет просто равна произведению числа заполненных уровней Ландау n на кратность вырождения каждого уровня $eH/\hbar c$, отнесенному к единице площади. Таким образом, для холловской проводимости получим

$$-\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h},$$

т. е. проводимость оказывается квантованной в единицах e^2/h . Далее, если уровень Ферми лежит между уровнями Ландау, плотность состояний на нем равна нулю и $\sigma_{xx} = 0$. Отсюда следует, что диагональная компонента сопротивления

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2}$$

также равна нулю (поскольку $\sigma_{xx} = 0$, а $\sigma_{xy} \neq 0$); следовательно, сопротивление двумерной системы равно нулю.

Такое поведение двумерной системы действительно наблюдалось фон Клитцингом и др. [3.14] для инверсного слоя кремниевой МОП-структуры (полевой транзистор на структуре металл—окисел—полупроводник). При изменении напряжения на затворе такого транзистора уровень Ферми проходит через уровни Ландау. На рис. 3.6 представлены зависимость продольного напряжения V , соответствующего постоянному току, и холловского напряжения V_{Hall} от напряжения на затворе. Плато в холловском напряжении отвечают холловскому сопротивлению $R_H = h/e^2 n$ с точностью выше 10^{-5} . Тсуи и Госсард [3.15] наблюдали этот эффект также в гетероструктурах на арсениде галлия при изменении приложенного магнитного поля.

В этих наблюдениях загадочной кажется необычайно высокая точность, с которой плато холловской проводимости σ_{xy} дает величину e^2/h . Из существования плато следует, что между уровнями Ландау имеются локализованные состояния, по которым может передвигаться уровень Ферми, как показано на рис. 3.7. Поскольку такие состояния не переносят ток, можно было бы ожидать, что σ_{xy} будет меньше найденного выше идеального значения. Прендж [3.16], а также Тсуи и Аллен [3.17] показали, однако, что даже если имеются локализованные состояния, все же остающиеся нелокализованные состояния переносят дополнительный холловский ток, который в точности компенсирует отсутствие переноса из-за локализованных состояний. Кроме того,

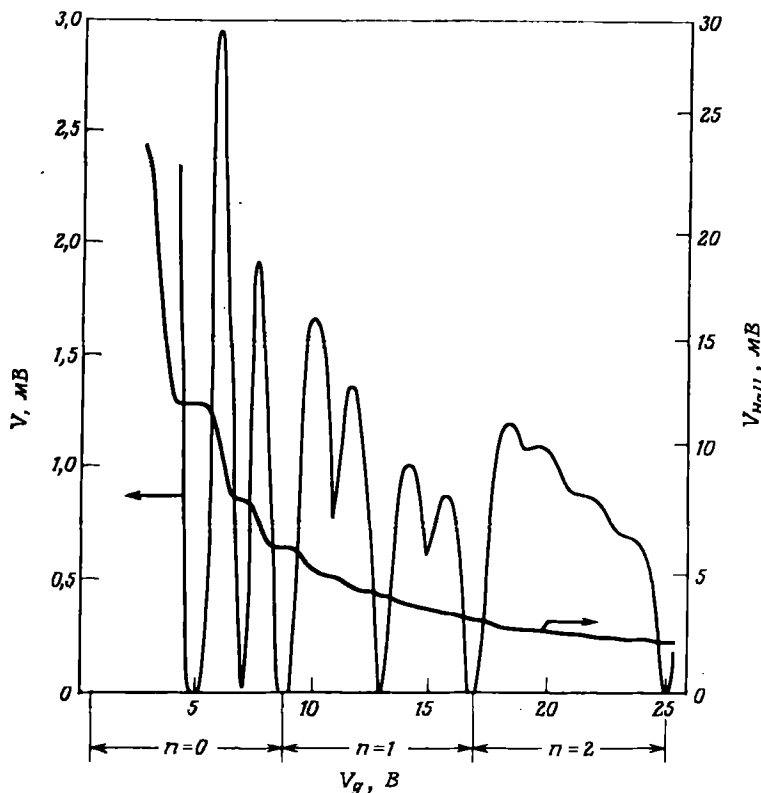


Рис. 3.6. Зависимость продольного и холловского напряжения в МОП-структуре на кремнии, через которую пропускается ток 1 мкА, от напряжения на затворе V_g ; магнитное поле 18 Тл. Номер n относится к заполненным уровням Ландау. Структура внутри данного уровня возникает из-за спина и вырождения зонной структуры.

следует помнить об эффектах взаимодействия и краевых эффектах, искажающих результаты. Лафлин [3.18] предположил, что квантование представляет собой более фундаментальное явление, чем предполагалось выше, а именно, что оно является следствием градиентной инвариантности. Рассмотрим проводящую ленту, свернутую в кольцо, как показано на рис. 3.8. Предположим, что магнитное поле направлено по нормали к ленте; тогда волновые функции электронов представляют собой плоские волны в x -направлении и волновые функции гармонических осцилляций (с центром в точке y_0) в y -направлении. Если теперь мы будем изменять поток $\Delta\phi$ через кольцо, то при этом соответственно изменятся вектор-потенциал в направлении вокруг кольца, т. е. $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \Delta\mathbf{A} = \mathbf{A} + (\Delta\phi/L) \hat{\mathbf{x}}$. Такое калибровочное пре-

образование сдвигает центр волновой функции на величину $\Delta A/H_0$. В частности, если поток изменяется на один квант потока hc/e , то каждое состояние сдвигается точно в центр соседнего. В результате одно состояние из каждого уровня Ландау сдвигается с одного края ленты к другому. Полагая, что к ленте приложено напряжение V , найдем, что такой сдвиг соответствует увеличению полной энергии на neV , где n — число заполненных уровней Ландау. Изменение энергии ΔU связано с током в ленте общим соотношением:

$$I = \frac{c \Delta U}{\Delta \phi} = \frac{ne c V}{(hc/e)} = \frac{ne^2 V}{h}.$$

Таким образом, холловская проводимость (I/V) имеет указанный ранее вид, т. е. квантована. Любому локализованному состоянию, согласно сказанному выше, отвечает фазовый сдвиг при соответствующем калибровочном преобразовании, но его энергия не изменяется. Таким образом, они не дают вклада в холловские токи. Более того, поскольку напряжение V по определению есть разность уровней Ферми на концах образца, краевые эффекты тем самым учитываются автоматически.

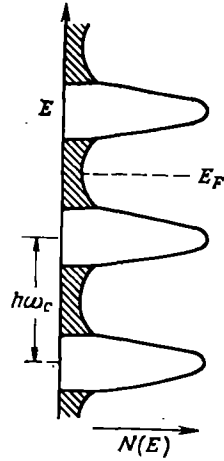


Рис. 3.7. Функция плотности состояний, показывающая уширенные уровни Ландау и локализованные состояния (затрихованы).

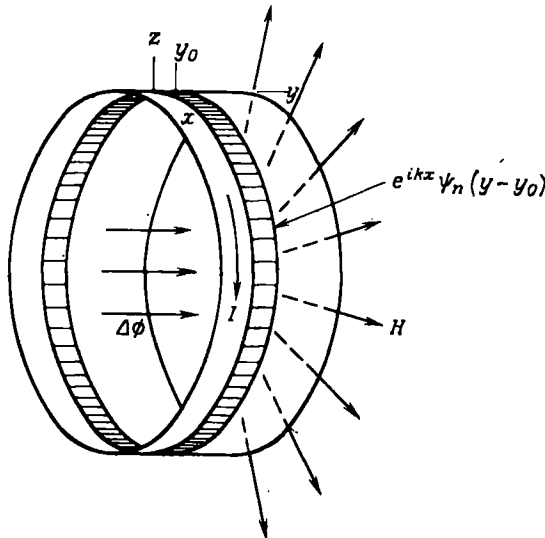


Рис. 3.8. Электронная волновая функция для металлического кольца в радиальном магнитном поле.

3.2.4. ПАРАМАГНЕТИЗМ ПАУЛИ

Рассмотрим теперь спиновый отклик системы свободных электронов. Как было отмечено в начале этой главы, мы можем рассчитать отклик системы на произвольное статическое поле, если нам известен отклик на отдельную компоненту Фурье. Поэтому приложим внешнее поле вида $\mathbf{H} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$. Взаимодействие со спинами электронов описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_i g\mu_B s_i \cdot \mathbf{H} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (3.77)$$

Согласно формуле (1.22), момент, создаваемый полем, можно найти путем вычисления изменения энергии системы, которая пропорциональна полю. Для этого воспользуемся теорией возмущений. Заметим, что если ось квантования системы выбрана в направлении $\mathbf{H}$, то при $\mathbf{q} = 0$ в гамильтониане (3.77) матричные элементы первого порядка диагональны. Следовательно, вычисления по теории возмущений для $\mathbf{q} = 0$ и $\mathbf{q} \neq 0$ будут различны. Чтобы избежать этой трудности, предположим, что поле направлено вдоль оси x , $\mathbf{H} = H\hat{x}$. Тогда

$$\mathcal{H} = \frac{g\mu_B H}{4} \sum_i (s_i^+ + s_i^-) [\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)]. \quad (3.78)$$

Осуществляя вторичное квантование этого взаимодействия, как описано в гл. 1, получаем

$$\mathcal{H} = \frac{g\mu_B H}{4} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \downarrow} + a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \downarrow} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow}. \quad (3.79)$$

Сразу же видно, что диагональных матричных элементов первого порядка нет. Поправка второго порядка к энергии имеет вид

$$\Delta E = \left(\frac{g\mu_B H}{4} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{|\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\sigma}} + (\text{Члены, содержащие } -\mathbf{q}). \quad (3.80)$$

Сумма по $\mathbf{k}$ ограничена такими значениями $\mathbf{k}$ внутри сферы Ферми, для которых $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ лежит вне сферы Ферми. Так как невозмущенные энергии не зависят от спина, поправка (3.80) принимает вид

$$\Delta E = - \frac{g^2 \mu_B^2 H^2}{8} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right], \quad (3.81)$$

где $f_{\mathbf{k}}$ — функция Ферми:

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)/k_B T] + 1}. \quad (3.82)$$

Поскольку суммирование распространяется на все $\mathbf{k}$, во втором члене можно заменить $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$ и объединить оба члена в один:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}}.$$

Так как

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -\frac{H}{2} \int d\mathbf{r} \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (3.83)$$

производная $-\Delta E$ по H непосредственно дает $\mathbf{M}(\mathbf{q})$. Следовательно, при $H(\mathbf{q}) = HV/2$ восприимчивость принимает вид

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{g^2 \mu_B^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (3.84)$$

Сумму в (3.84) можно вычислить, заменив ее интегралом. При $T = 0$ К получаем

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{3g^2 \mu_B^2 (N/V)}{8\epsilon_F} F\left(\frac{q}{2k_F}\right), \quad (3.85)$$

где

$$F\left(\frac{q}{2k_F}\right) = \frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2}\right) \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right|, \quad (3.86)$$

а N — полное число электронов в системе. Заметим, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} F\left(\frac{q}{2k_F}\right) = 1. \quad (3.87)$$

С учетом того что $g = 2$ и $\mu_B = e\hbar/2mc$, выражение (3.85) можно записать так:

$$\chi(\mathbf{q}) = \chi_{\text{Pauli}} F\left(\frac{q}{2k_F}\right), \quad (3.88)$$

где

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{3(N/V) e^2}{4mc^2 k_F^2}. \quad (3.89)$$

Восприимчивость Паули, определяемая формулой (3.89), описывает спиновый отклик электронной системы на *однородное* внешнее поле. Чтобы это показать, заметим, что для однородного поля $\mathbf{H}(\mathbf{q}) = \mathbf{H} \Delta(\mathbf{q})$. Следовательно,

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \chi(\mathbf{q}) \mathbf{H}(\mathbf{q}) = \chi_{\text{Pauli}} \mathbf{H}. \quad (3.90)$$

Зависимость $\chi(\mathbf{q})$ от волнового вектора представлена на рис. 3.3. Отметим, что эта функция имеет бесконечную производную при $q = 2k_F$. Восприимчивость (3.88) была получена при

условии, что температура мала по сравнению с температурой Ферми. Так как температура Ферми обычно порядка 10 000 К, это в общем случае вполне хорошее приближение. Однако иногда, например в металлах типа палладия и невырожденных полупроводниках, температура Ферми гораздо меньше. Тогда вполне возможно достичь такой области, где электроны ведут себя как бoльцмановские частицы и восприимчивость описывается законом Кюри.

Интересно рассмотреть, как изменяется спиновая восприимчивость, когда металл переходит в сверхпроводящее состояние.

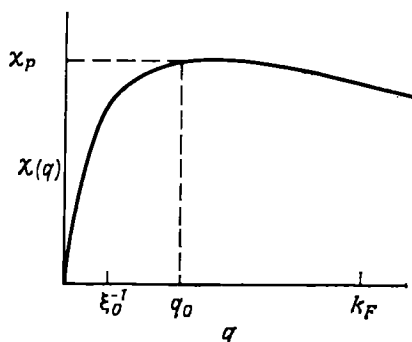


Рис. 3.9. Зависимость спиновой восприимчивости от волнового вектора для сверхпроводника.

В сверхпроводнике электроны с противоположными спинами скоррелированы на расстоянии ξ_0 , называемом длиной когерентности. Для волновых векторов, меньших, чем ξ_0^{-1} магнитный отклик таких пар подавлен. Учитывая это обстоятельство, а также уменьшение отклика при $k > 2k_F$, получаем, что восприимчивость имеет максимум при $q_0 = (2\pi k_F^2 / \xi_0)^{1/3}$, как показано на рис. 3.9.

На спиновую восприимчивость, так же как и на орбитальную, влияет периодичность решетки. Однако в пределе слабого спинорбитального взаимодействия можно говорить о зонах со спином, направленным вверх, и спином, направленным вниз, и использовать простую и полезную формулу для восприимчивости Паули. Рассмотрим металл, зонной структуре которого отвечает показанная на рис. 3.10 картина плотности состояний, т. е. числа состояний на единицу энергии в единице объема. В низшем порядке приложенное поле приводит к относительному сдвигу распределения по энергии для спинов, направленных вверх и вниз. Так как электроны в действительности взаимодействуют друг с другом, в конце концов будет достигнуто равновесие и уровни Ферми для спинов, направленных вверх, и спинов, направленных вниз, совпадут. Следовательно, как видно из рис. 3.10, число *спинов*, расположенных антипараллельно полю, будет больше числа спинов, направленных вдоль него. Так как гиромангнитное отношение электрона отрицательно, возникает суммарный *момент* вдоль поля. Для вычисления этого момента надо найти разность между числом электронов со спинами вверх и вниз:

$$M = \frac{1}{2} g \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} \left[\mathcal{D}(\epsilon) f \left(\epsilon - \frac{1}{2} g \mu_B H \right) - \mathcal{D}(\epsilon) f \left(\epsilon + \frac{1}{2} g \mu_B H \right) \right] d\epsilon. \quad (3.91)$$

Разложим функцию Ферми вблизи $H = 0$; тогда

$$M \approx \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 H \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.92)$$

При низких температурах функция распределения Ферми практически представляет собой ступенчатую функцию со скачком на уровне Ферми. Следовательно, ее производной является

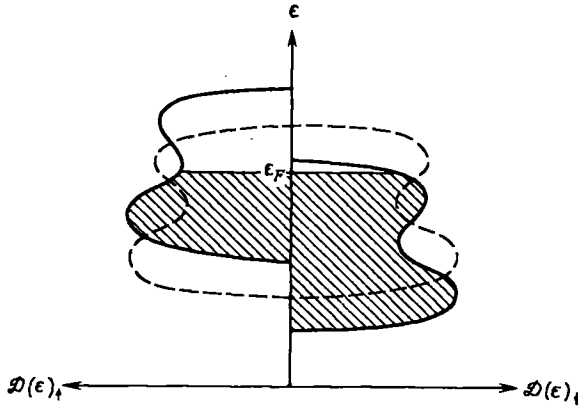


Рис. 3.10. Относительное расщепление d -зоны во внешнем поле.

дельта-функция. Таким образом, из (3.92) получаем для восприимчивости

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \mathcal{D}(\epsilon_F). \quad (3.93)$$

Для системы свободных электронов

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) = \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2}, \quad (3.94)$$

и из формулы (3.93) получаем уже известный нам результат (3.89).

Согласно (3.93), можно ожидать, что восприимчивость Паули должна быть приблизительно в 10 раз больше, когда поверхность Ферми лежит внутри d -зоны, чем когда она лежит внутри s -зоны, так как d -зона уже и плотность состояний в ней выше. Можно также ожидать, что вклад от d -зоны будет зависеть от температуры. Это следует из того, что при температуре T восприимчивость в основном определяется средним от $\mathcal{D}(\epsilon_F)$ по области порядка $k_B T$. Таким образом, если характерная область изменения плотности состояний в d -зоне такого же порядка, то это должно

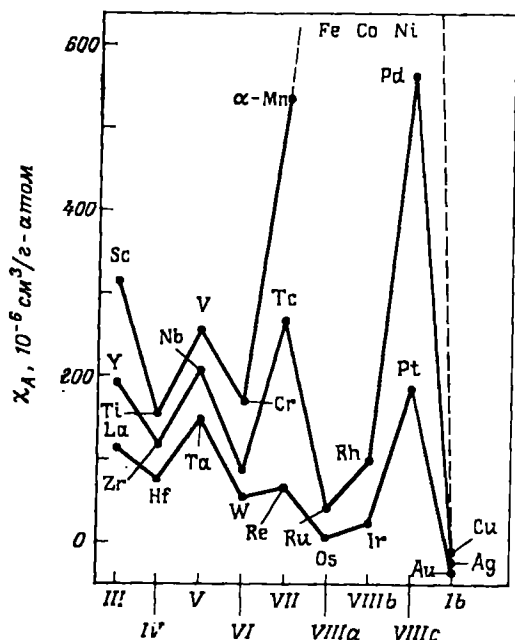


Рис. 3.11. Восприимчивость переходных металлов при комнатной температуре [3.19].

отражаться на восприимчивости. Взаимодействие между электронами также может привести к температурной зависимости.

Восприимчивость различных переходных металлов показана на рис. 3.11. Прежде всего заметим, что восприимчивость у металлов с незаполненной d -зоной намного больше, чем у металлов с s -зоной, таких, как Cu, Ag и Au. Далее, следует отметить изменение восприимчивости в периодах Таблицы Менделеева. Возможно, это связано с изменением плотности состояний в d -зоне. Такое объяснение согласуется с температурной зависимостью восприимчивости этих металлов. Как видно из рис. 3.12, восприимчивость таких металлов, как Ti, Zr и Hf, попадающих в относительный минимум на рис. 3.11, возрастает с температурой, в то время как восприимчивость металлов, находящихся в максимуме, падает. Для металлов с d^1 - и d^9 -конфигурациями дело обстоит сложнее из-за эффектов взаимодействия, обсуждение которых мы оставим до следующей главы.

В Mn, Fe, Co и Ni взаимодействие между электронами оказывается достаточно сильным, чтобы создать упорядоченное магнитное состояние. При температуре выше температуры упорядочивания у этих металлов восприимчивость довольно сильно зависит от температуры, как видно из рис. 3.13 и 3.14. Такое поведение указывает на образование системы локализованных мо-

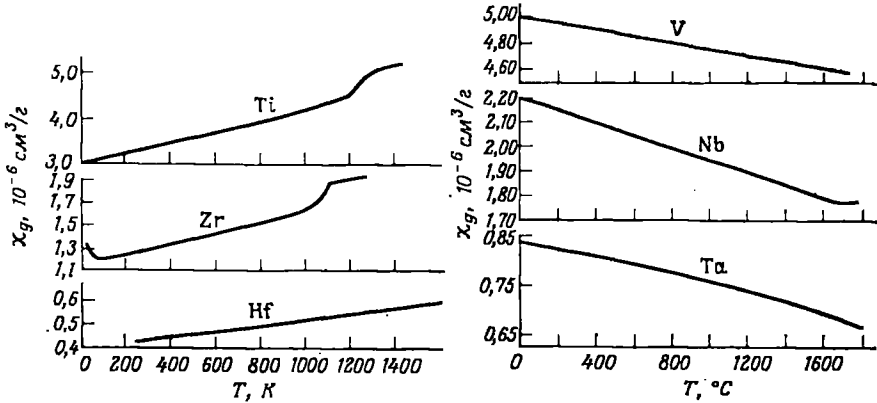


Рис. 3.12. Температурная зависимость удельной восприимчивости некоторых переходных металлов [3.20]. Особенности на кривых для Ti и Zr около 1200 К связаны со структурными фазовыми переходами.

ментов. Здесь мы не имеем дело просто с законом Кюри—Вейсса, так как производная $d(\chi^{-1})/dT$ не является не зависящей от температуры величиной.

Если влияние зонной структуры можно описать, пользуясь понятием эффективной массы, то

$$\chi_{\text{Pauli}} = g^2 \mu_B^2 \frac{m^* k_F}{4\pi^2 \hbar^2}. \quad (3.95)$$

Заметим, что масса, входящая в магнетон Бора, не меняется. В то же время восприимчивость Ландау—Пайерлса [см. (3.58)] принимает вид

$$\chi_{\text{LP}} = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 m^* c^2} = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \frac{e^2 \hbar^2 m^* k_F^4}{m^2 c^2 4\pi^2 \hbar^2}. \quad (3.96)$$

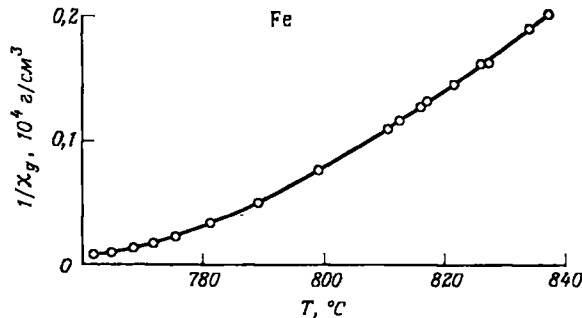


Рис. 3.13. Температурная зависимость обратной восприимчивости для Fe. [3.19].

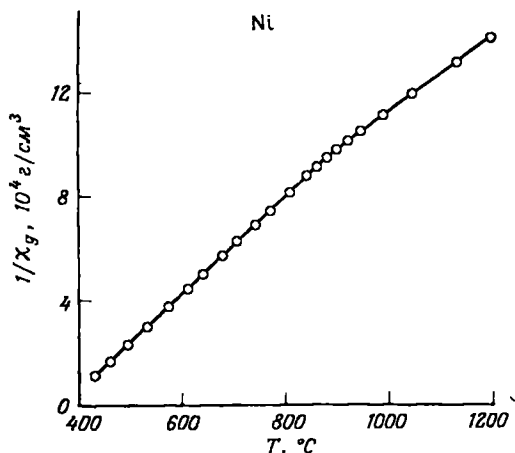


Рис. 3.14. Температурная зависимость обратной восприимчивости для Ni [3.19].

Следовательно,

$$\chi_{LP} = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \chi_{\text{Pauli}}. \quad (3.97)$$

Суммируя результаты, мы можем представить полную восприимчивость магнитонеупорядоченного металла следующим образом:

$$\chi(T) = \chi_{\text{core}} + \chi_{LP} + \chi_{\text{orb}} + \chi(T)_{\text{Pauli}}. \quad (3.98)$$

Температурная зависимость в первую очередь обусловлена вкладом *d*-оболочки в паулиевскую восприимчивость.

3.3. ИЗМЕРЕНИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Теперь пора сказать немного об измерении восприимчивости. Существует много методов измерений, основанных на том, что на образец с удельной восприимчивостью (на 1 г) χ_g , помещенный в градиент магнитного поля, действует сила. В частности, если поле направлено по оси *x*, а градиент — по оси *z*, то сила, действующая на образец массой *m*, будет

$$\Delta F_z = \left(H_x \frac{dH_x}{dz} \right) \chi_g \cdot m. \quad (3.99)$$

Если образец поместить на конце маятника, подвешенного под прямым углом к градиенту поля, то возникает крутильный момент. Такая система называется *маятниковым магнитометром* [3.21]. Крутильный момент от образца можно сбалансировать противоположным крутильным моментом, создаваемым током, протекающим через соленоид, окружающий образец. Тогда измерение восприимчивости сводится к измерению тока, соответствующего нулевому смещению; такой способ характеризуется

большим динамическим диапазоном и пригоден для исследования многих ферромагнетиков и сильных парамагнетиков.

Для сильномагнитных материалов особенно удобен *магнитометр с вибрирующим образцом* Фонера [3.22, 3.26] (рис. 3.15, а). Здесь образец помещается на конце стержня, колеблющегося вверх и вниз внутри системы измерительных катушек. Если всю установку поместить между полюсами магнита, то в образце индуцируется момент, который благодаря колебаниям образца возбуждает в измерительных катушках сигнал, пропорциональный намагниченности образца.

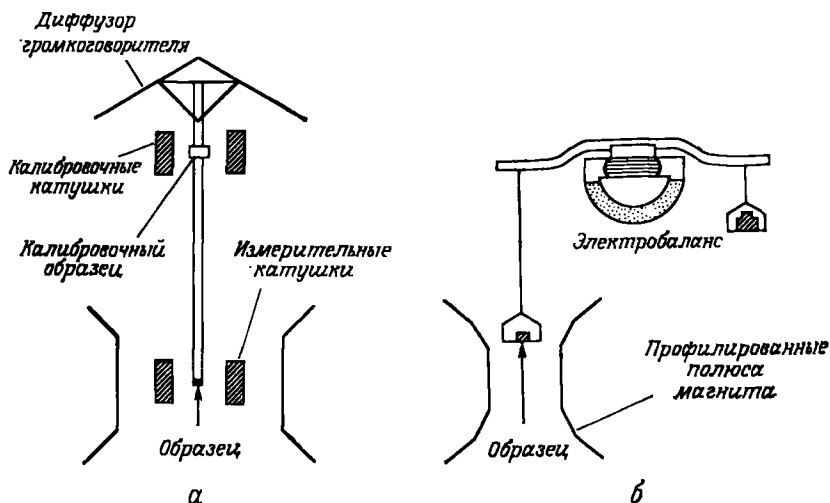


Рис. 3.15. Упрощенная принципиальная схема вибриционного магнитометра (а) и весов Фарадея с электромагнитной компенсацией (б).

Для слабомагнитных материалов удобно измерять силу непосредственно с помощью весов с электромагнитной компенсацией. В настоящее время наиболее популярны весы Фарадея (рис. 3.15, б). В этом методе используется магнит, полюса которого тщательно обрабатываются, чтобы создать большую область, где величина $H_x dH_x/dz$ постоянна. Образцы малого по сравнению с этой областью размера помещают в область постоянных значений $H_x dH_x/dz$ и измеряют действующую на него силу. Величина $H_x dH_x/dz$ определяется калибровкой системы по стандартному образцу — обычно берут платину. Типичная чувствительность микровесов — 5 мкг. В аналогичном методе, известном как *метод Гюи*, используются длинные однородные образцы (часто жидкости), которые занимают всю область с полем. В этом случае сила будет интегралом от выражения (3.99).

Другой способ измерения восприимчивости малых или слабомагнитных образцов основан на *методе взаимной индуктивности*

[3.23]. Образец помещается внутри одной из двух включенных навстречу вторичных обмоток, поверх которых намотана первичная обмотка. Измерение взаимной индукции системы обмоток с образцом и без него позволяет определить абсолютную восприимчивость образца.

В совершенно другом методе для получения статической восприимчивости используется соотношение Крамерса—Кронига

$$\chi(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega) d\omega}{\omega}, \quad (3.100)$$

где $\chi(0)$ измеряется по отношению к $\chi(\infty)$. Если мнимая часть восприимчивости сильно возрастает вблизи какой-то частоты ω_0 , то

$$\chi(0) \approx \frac{2}{\pi\omega_0} \int_0^{\infty} \chi''(\omega) d\omega. \quad (3.101)$$

Если, как в большинстве случаев, в эксперименте изменяется магнитное поле при постоянной частоте, то

$$\chi(0) = \frac{g\mu_B}{\pi\hbar\omega_0} \int_0^{\infty} \chi''(H) dH. \quad (3.102)$$

Следовательно, статическая восприимчивость просто определяется площадью под кривой магнитного резонанса. Здесь используются прямые измерения абсолютной интенсивности резонанса, которые очень трудны. Однако Шумахер и Сликтер [3.24] разрешили эту проблему: при определении спиновой восприимчивости лития и натрия они сравнивали спиновый резонанс с ядерным в одном и том же образце. Ядерную восприимчивость χ_n можно вычислить по формуле Ланжевена (3.27). Шумахер и Сликтер измеряли площадь под кривой спинового резонанса A_{e1} электронов проводимости и площадь под кривой ядерного резонанса A_n , а затем вычисляли спиновую восприимчивость по формуле

$$\chi_{e1} = \chi_n \frac{\mu_B A_{e1}}{\mu_n A_n}. \quad (3.103)$$

Существует другой метод с использованием ядерного магнитного резонанса, который очень полезен для определения различных вкладов в полную восприимчивость в металле. Как мы видели в разд. 2.2, s-подобные электроны проводимости создают вблизи ядер металла контактное сверхтонкое поле. Таким образом, если электроны проводимости поляризованы внешним полем, то они в свою очередь будут сдвигать частоту ядерного магнитного резонанса по сравнению с ее значением в диамагнитной среде. Это явление известно как *сдвиг Найта*. Так как поляризационная способность электронов проводимости определяется их восприим-

чивостью Паули, результирующий сдвиг Найта K пропорционален этой восприимчивости. В частности,

$$K = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \chi_{\text{Pauli}} \Omega \langle |\psi_S(0)|^2 \rangle_F, \quad (3.104)$$

где χ_{Pauli} — восприимчивость Паули на единицу объема, Ω — объем элементарной ячейки, а $\langle |\psi_S(0)|^2 \rangle_F$ — среднее значение плотности вероятности на ядре для s -электронов, лежащих вблизи поверхности Ферми.

Как было отмечено в разд. 2.2, d -электроны не дают вклада в контактное сверхтонкое поле. Однако их присутствие может привести к слабой поляризации спаренных внутренних s -электронов. Эта *внутренняя поляризация* зависит от поляризации d -оболочки и, следовательно, будет давать вклад в сдвиг Найта, пропорциональный восприимчивости d -оболочки. Оказывается, что внутренняя поляризация приводит, вообще говоря, к отрицательному сдвигу Найта. Более того, поскольку χ_{Pauli} зависит от температуры, сдвиг Найта также будет зависеть от температуры. Таким образом, измерение сдвига Найта вместе с прямыми измерениями восприимчивости позволяет найти различные вклады в полную восприимчивость [см. (3.98)]. Прекрасным примером такого подхода может служить работа Клогстона и др. [3.25], исследовавших металлическую платину.

Во многих случаях нас интересует магнитный отклик системы в очень сильных полях, например при изучении эффекта де Гааза—Ван Альфена или магнитных примесей в полупроводниках. Установки для создания таких магнитных полей имеются всего в нескольких лабораториях, в частности в Национальной магнитной лаборатории Массачусетского технологического института в США и в Объединенной немецко-французской лаборатории сильных полей в Гренобле ¹⁾.

Классический способ генерации больших постоянных магнитных полей — это использование соленоидов, охлаждаемых водой. Впервые этот метод был успешно применен Франком Биттером в конце 30-х годов. Типичный биттеровский магнит показан на рис. 3.16. Для получения поля 15 Тл при внутреннем диаметре 5 см требуется мощность в 5 МВт. Ниже предельной прочностной нагрузки соленоида поле в его центре пропорционально корню квадратному от диссипируемой мощности. Практически предельная величина поля, которое можно получить с помощью такого магнита, составляет 20 Тл. Если пытаться увеличить поле, уменьшая внутренний диаметр соленоида, то сила Лоренца, действующая на проводник, может превысить предел прочности.

¹⁾ Подобные установки имеются также в ИОФАН'е и в магнитной лаборатории во Вроцлаве. В ИАЭ им. акад. И. В. Курчатова имеется более совершенная гибридная установка, включающая в себя сверхпроводящий соленоид. — *Прим. перев.*

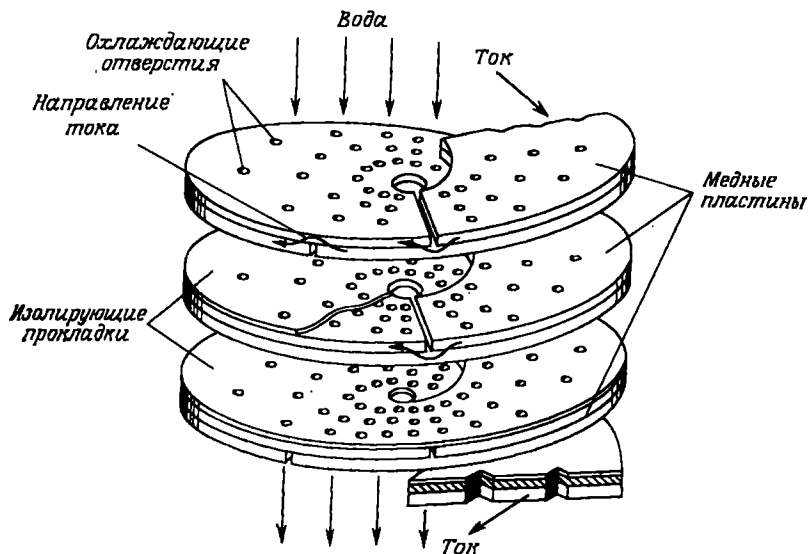


Рис. 3.16. Вид магнита Биттера.

Ограничения на мощность можно преодолеть, используя сверхпроводящие магниты, однако проблема предела прочности остается. Необходимо принимать специальные меры предосторожности, чтобы не происходило локального разрушения сверхпроводимости. Кроме того, нельзя превысить критическое поле сверхпроводника. Например, для обычно используемых в технике сверхпроводников Nb—Ti и Nb_3Sn верхнее критическое поле составляет соответственно 15 и 23 Тл.

Для получения магнитных полей, превышающих 20 Тл, используют гибридные системы. В центре, где поле наибольшее, размещают обычный магнит, а снаружи, где поле меньше, — сверхпроводящий магнит. Несмотря на большой объем сверхпроводящего магнита, такая система не требует дополнительно большой мощности.

Глава 4

СТАТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ

В этой главе мы рассмотрим статический отклик систем, в которых взаимодействие между составными частями, будь то локализованные моменты или свободные электроны, может приводить к дальнему порядку. Детальное изучение таких взаимодействий и их следствия — фазовых переходов — проблема исключительно сложная. Несмотря на то что была разработана весьма изощренная техника, многое еще непонятно. Однако всюду, исключая область в непосредственной окрестности критической точки, вполне приемлема теория эффективного поля. Поэтому именно ее мы и будем применять почти на всем протяжении этой главы.

4.1. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ

В разд. 2.2 мы обнаружили, что кулоновское взаимодействие между валентными электронами различных ионов можно представить как эффективное взаимодействие между отдельными электронными спинами. Мы обнаружили также, что при определенных условиях это взаимодействие можно выразить через полный ионный спин или в некоторых случаях — через эффективный спин мультиплета основного состояния. Рассмотрим систему, взаимодействия в которой можно описать гейзенберговским обменным гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (4.1)$$

где J_{ij} — функция относительного расстояния $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$.

Хотя многие системы не удовлетворяют условиям, необходимым для того, чтобы взаимодействие можно было записать в подобном виде, тем не менее такое описание часто оказывается удивительно хорошим. Однако, как мы увидим, чтобы использовать это взаимодействие, необходимо сделать определенные приближения. В результате успех может определяться скорее использованными методами, чем видом взаимодействия, из которого мы исходим. Так как обменное взаимодействие часто велико по сравнению с другими видами взаимодействий, такими, как магнитное диполь-дипольное взаимодействие, основные свойства интересующей нас системы можно описывать, пользуясь только гамильтонианом (4.1).

Посмотрим теперь, как такая система реагирует на приложенное статическое поле. Поскольку уравнение (4.1) инвариантно

относительно поворотов, за ось z можно выбрать направление приложенного поля. Как и в предыдущей главе, будем считать, что приложено поле вида

$$H(\mathbf{r}) = H\hat{z} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.2)$$

где $\mathbf{q}$ соответствует некоторой точке внутри первой зоны Бриллюэна кристалла. Если значение g -фактора, связанного с эффективным спином, есть g , то полный гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B H \sum_i S_i^z \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i). \quad (4.3)$$

Как и в большинстве случаев, в которых имеет место взаимодействие между узлами решетки, удобно выразить гамильтониан через фурье-компоненты. Так как

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}') = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \mathbf{S}(\mathbf{r}) = \sum_i \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \sum_i e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \mathbf{S}_i, \quad (4.4)$$

то (4.3) можно записать в виде

$$\mathcal{H} = - \sum_{\mathbf{q}'} J(-\mathbf{q}') \mathbf{S}(\mathbf{q}') \cdot \mathbf{S}(-\mathbf{q}') + \frac{1}{2} g\mu_B H [S_z(\mathbf{q}) + S_z(-\mathbf{q})], \quad (4.5)$$

где

$$J(-\mathbf{q}') \equiv \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (4.6)$$

Заметим, что если кристалл обладает симметрией относительно инверсии, то $J(-\mathbf{q}) = J(\mathbf{q})$. Анализ гамильтониана (4.5) очень сложен и ему посвящено большое количество работ. Наиболее простой подход — рассмотреть один из спинов в выражении (4.1) и заменить его взаимодействие с другими спинами эффективным полем [4.1]. Такой подход называется *приближением эффективного поля*; впервые он был использован Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. при исследовании уравнений состояния жидкость—газ. В теории ферромагнетизма приближение эффективного поля применил П. Вейсс в 1907 г. Аналогичная концепция была развита Брэггом и Вильямсом в 1934 г. для описания перехода порядок—беспорядок, например в β -латуни, где упорядочение происходит при диффузии атомов меди и цинка, причем атомы меди располагаются в центре, а атомы цинка — в углах объемноцентрированной кубической решетки. Такой переход порядок—беспорядок совершенно аналогичен переходу в модели Изинга. В 1937 г. Ландау разработал общую теорию эффективного поля применительно ко всем фазовым переходам второго рода. Ниже в настоящей главе мы вернемся к теории Ландау.

Как уже говорилось, удобнее работать с фурье-компонентами. Мы рассмотрим приближение эффективного поля, предполагая, что каждая фурье-компонента в гамильтониане (4.5) независима. Такое приближение носит название *приближения случайных фаз* (RPA). В этом приближении обменное взаимодействие имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{\mathbf{q}} J(-\mathbf{q}') S(\mathbf{q}') \cdot \langle S(-\mathbf{q}') \rangle. \quad (4.7)$$

4.1.1. ВЫСОКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Если температура выше той, при которой устанавливается дальний порядок, то можно предположить, что отличные от нуля средние значения будут иметь только компоненты, обусловленные приложенным полем. Тогда $\langle S(-\mathbf{q}') \rangle$ заменяется на $\langle S_z(-\mathbf{q}') \rangle \times \hat{\mathbf{z}} \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$. Полный гамильтониан в приближении случайных фаз принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{RPA}} = & - [J(\mathbf{q}) \langle S_z(-\mathbf{q}) \rangle S_z(\mathbf{q}) + J(\mathbf{q}) \langle S_z(\mathbf{q}) \rangle S_z(-\mathbf{q})] + \\ & + \frac{1}{2} g\mu_B H [S_z(\mathbf{q}) + S_z(-\mathbf{q})]; \end{aligned} \quad (4.8)$$

отсюда получаем полное эффективное поле, действующее на $\mathbf{q}$ -компоненту:

$$H(-\mathbf{q})_{\text{eff}} = \frac{J(-\mathbf{q}) V}{g\mu_B} \langle S_z(-\mathbf{q}) \rangle \hat{\mathbf{z}} + \frac{1}{2} H V \hat{\mathbf{z}}. \quad (4.9)$$

При обсуждении невзаимодействующих систем мы установили, что реакция $\mathbf{q}$ -компоненты спина при высоких температурах имеет вид

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \frac{C}{T} \equiv \chi_0, \quad (4.10)$$

где

$$C = \frac{N}{V} g^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B}.$$

Тогда, применив это выражение для восприимчивости, имеем

$$\begin{aligned} M_z(\mathbf{q}) = & -g\mu_B \langle S_z(\mathbf{q}) \rangle = \chi_0(\mathbf{q}) H_z(\mathbf{q})_{\text{eff}} = \\ = & - \frac{J(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}) V}{g\mu_B} \langle S_z(\mathbf{q}) \rangle + \frac{1}{2} H V \chi_0(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Находя отсюда $\langle S_z(\mathbf{q}) \rangle$ и используя выражение (4.10), получаем восприимчивость взаимодействующей системы при высоких температурах

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0}{1 - \chi_0 \frac{J(\mathbf{q}) V}{g^2 \mu_B^2}} = \frac{C/T_c}{(T - T_c)/T_c + [1 - J(\mathbf{q})/J(\mathbf{Q})]}. \quad (4.12)$$

Сразу же заметим, что с понижением температуры появляется расходимость при критической температуре

$$T_c = \frac{J(\mathbf{Q}) CV}{g^2 \mu_B^2}, \quad (4.13)$$

где $\mathbf{Q}$ — волновой вектор, для которого $J(\mathbf{Q})$ имеет максимальное значение. Тот факт, что восприимчивость расходится при каком-то определенном значении волнового вектора, означает, что компоненты намагниченности для этого волнового вектора отличны от нуля, даже если пробное поле спадает до нуля. Таким образом,

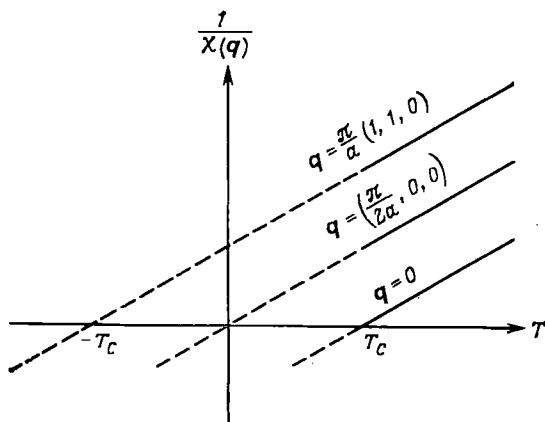


Рис. 4.1. Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi(\mathbf{q})$ для ферромагнетика при различных значениях $\mathbf{q}$.

возникает спонтанная намагниченность. Значение $\mathbf{Q}$ волнового вектора, при котором возникает расходимость, зависит от природы функции $J(\mathbf{q})$.

Рассмотрим четыре возможных случая.

Ферромагнетизм. Предположим, что обменная функция J_{ij} положительна и относится только к ближайшим соседям. Тогда

$$J(\mathbf{q}) = \frac{J}{N} \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{q} \cdot \delta}, \quad (4.14)$$

где δ — вектор, направленный к ближайшему соседу. В частности, если рассмотреть простой кубический кристалл с постоянной решетки a , то

$$J(\mathbf{q}) = \frac{2J}{N} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a). \quad (4.15)$$

На рис. 4.1 показана зависимость $1/\chi(\mathbf{q})$ от температуры для различных значений $\mathbf{q}$. Сразу видно, что с понижением температуры первая расходимость появляется при $\mathbf{Q} = 0$.

В этом случае мы имеем однородно намагниченную систему — ферромагнетик. Температура, связанная с таким переходом, есть температура Кюри, которая для простой кубической решетки определяется выражением

$$T_C = \frac{J(0) CV}{g^2 \mu_B^3} = \frac{6JS(S+1)}{3k_B}. \quad (4.16)$$

Для однородной восприимчивости имеем выражение

$$\chi(0)_{\text{ferro}} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (4.17)$$

В действительности ферромагнетизм не совместим с кубической симметрией. Это можно увидеть, используя операцию обращения времени. Для ферромагнитно-упорядоченного состояния операция обращения времени не является операцией симметрии, но может быть таковой вместе с другой операцией симметрии. Рассмотрим, например, объемноцентрированную кубическую решетку (о. ц. к.). В парамагнитном состоянии операция симметрии, которая переводит такую систему в саму себя, есть группа октаэдра, обозначаемая O_h или $m\bar{3}m$. Если в упорядоченном состоянии спины во всех ячейках направлены по оси z , то операцию O_h , которая представляет собой повороты вокруг осей x и y , следует дополнить обращением времени, чтобы сохранить направление спинов. В результате возможные операции составляют так называемую *магнитную* точечную группу, которая в данном случае обозначается $4/m\bar{3}m$. Такая группа обладает существенной особенностью — она *тетрагональна*. Если в веществе возникает спонтанная намагниченность, то в нем, вообще говоря, возникают и напряжения, пропорциональные намагниченности. Такой магнитострикционный эффект, как известно, сказывается на симметрии системы. Скажем, железо, имеющее объемноцентрированную структуру выше точки Кюри, испытывает тетрагональное искажение при переходе в ферромагнитное состояние. Однако, поскольку искажение симметрии очень мало, часто считают, что ферромагнитное железо имеет о. ц. к. структуру.

Другой общий вывод из упомянутого выше приближения эффективного поля касается размерности системы. Ландау и Лифшиц [4.2] показали, что в одномерной системе невозможен дальний порядок. Рассмотрим, например, цепочку спинов. Здесь дальний порядок разрушается простым «переворотом» одного спина, и, хотя это «стоит» затрат обменной энергии, энтропия системы, которая пропорциональна логарифму числа спинов, возрастает. Следовательно, для бесконечной цепочки энтропийный член всегда будет преобладать в выражении для свободной энергии.

В случае двух измерений ситуация зависит от характера взаимодействия; например в модели Гейзенберга невозможен ферромагнетизм в отличие от модели Изинга.

Антиферромагнетизм. Из рис. 4.1 видно, что если обменная константа между ближайшими соседями *отрицательна*, то первая расходимость имеет место, когда волновой вектор направлен вдоль пространственной диагонали, т. е. описывается выражением вида $\mathbf{Q} = (\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. Это означает, что при движении вдоль вектора $\mathbf{Q}$ фаза намагниченности меняется на π при переходе от одной плоскости атомов к другой. Таким образом, мы приходим к *антиферромагнитной* системе. Температура, при которой $\chi(\mathbf{Q})$ расходится, называется *температурой Нееля*:

$$T_N = \frac{6|J|S(S+1)}{3k_B}. \quad (4.18)$$

Однородная восприимчивость определяется выражением

$$\chi(0)_{\text{antiferro}} = \frac{C}{T + T_N}, \quad (4.19)$$

которое не имеет особенности при температуре Нееля.

В общем случае в обменном взаимодействии принимают участие не только ближайшие, но и более удаленные соседи. Это приводит к большому разнообразию антиферромагнитных конфигураций.

Антиферромагнетизм совместим с кубической симметрией. Некоторые примеры антиферромагнитного упорядочения в кубической решетке представлены на рис. 4.2. Примерами веществ с упорядочиванием типа II могут служить окислы MnO , FeO , CoO и NiO , имеющие гранцентрированную решетку.

Гелимагнетизм. В гл. 7 мы рассмотрим обменное взаимодействие РККИ как косвенный обмен между локализованными моментами, появляющийся благодаря наличию электронов проводимости. Сейчас для наших целей достаточно заметить, что это взаимодействие является дальнодействующим и имеет осцилляторный характер. Чтобы установить, как такой обмен воздействует на нашу спиновую конфигурацию, рассмотрим простой случай кубической решетки и примем, что

$$J_{ij} = \begin{cases} J_1 & \text{для шести ближайших соседей,} \\ -J_2 & \text{для двенадцати следующих за ближайшими соседей.} \end{cases}$$

Тогда

$$J(\mathbf{q}) = \frac{2J_1}{N} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a) - \frac{4J_2}{N} [(\cos q_x a)(\cos q_y a) + (\cos q_y a)(\cos q_z a) + (\cos q_z a)(\cos q_x a)]. \quad (4.20)$$

Это выражение имеет экстремум при $aQ = \arccos(J_1/4J_2)$ ($\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}$). Если $J_1 < 4J_2$, то мы получаем спиновую конфигурацию, длина волны которой несоизмерима с периодом решетки. Примером такой системы является редкоземельный металл Тм при температурах между 40 и 56 К. Спиновая конфигурация Тм в указанной области изображена на рис. 4.3. Такую конфигурацию иногда называют *продольной волной*.

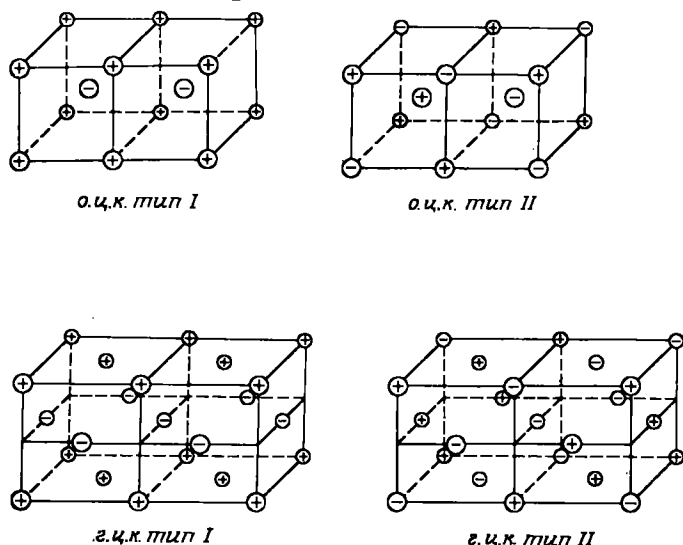


Рис. 4.2. Возможные типы антиферромагнитного упорядочения в объемно-центрированной и гранецентрированной кубических решетках. Символы $\oplus$ и $\ominus$ относятся соответственно к направлениям магнитных моментов вверх и вниз.

В действительности общая ситуация гораздо сложнее. До сих пор мы считали, что пробное поле имеет синусоидально меняющуюся амплитуду, но постоянно по направлению. В принципе мы можем представить себе поле, направление которого меняется в пространстве. Если реакция на такое поле окажется расходящейся, то возникнет соответствующая своеобразная спиновая конфигурация. Спиновые конфигурации такого типа действительно обнаруживаются у тяжелых редкоземельных металлов (см. рис. 4.3, где приведены различные спиновые конфигурации). Подобные системы называются *гелимагнетиками*¹⁾. На практике для выяснения условий существования таких спиновых конфигураций обычно не пользуются методом обобщенной восприимчивости. Более удобный метод — минимизация обменной энергии.

¹⁾ См. Дзялошинский И. Е. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1352; т. 47, с. 336, 992. — Прим. ред.

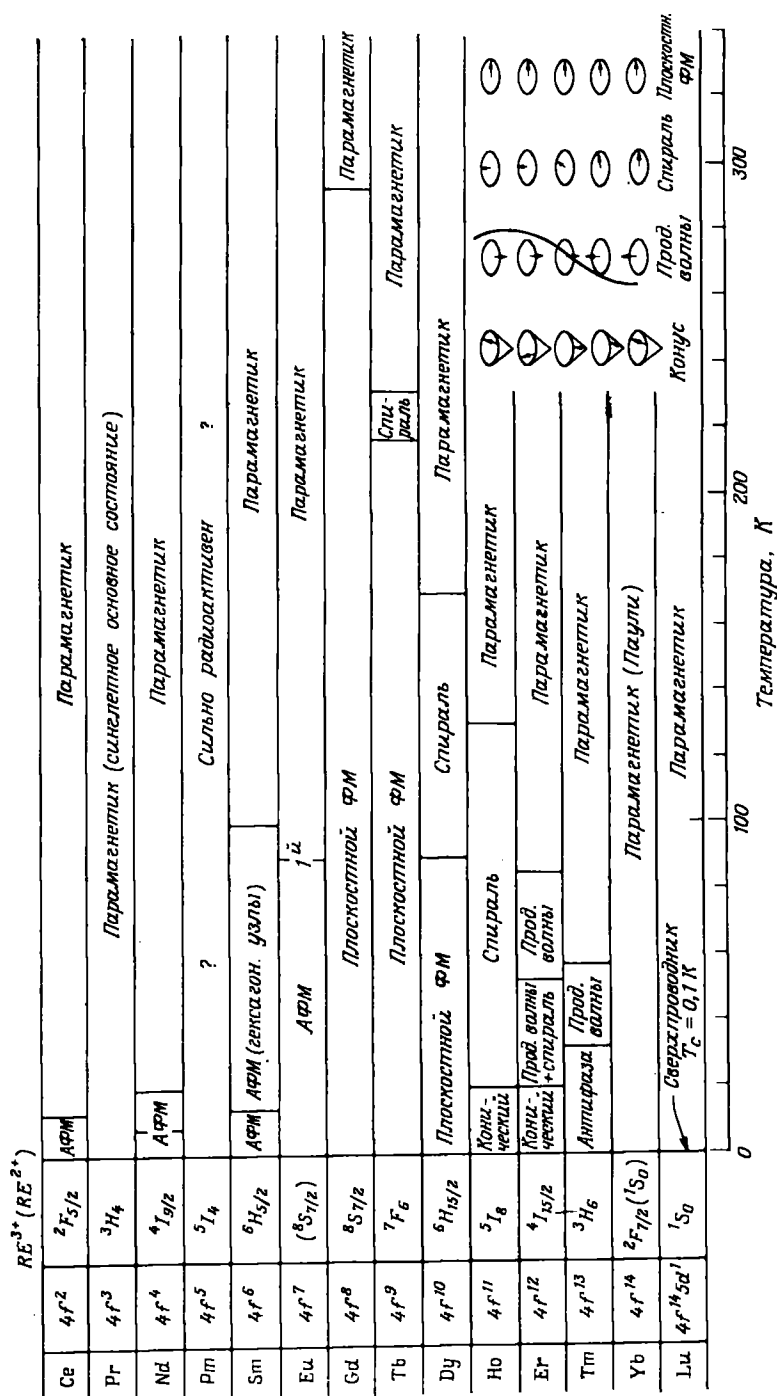


Рис. 4.3. Магнитные свойства редкоземельных металлов. Данные взяты из работы [4.3].

Именно последним способом такие конфигурации были впервые получены теоретически [4.4].

Для продольно-волнового гелимагнетика $J(\mathbf{Q}) = 3J_1^2/4NJ_2$ и

$$T_C = \frac{S(S+1)J_1^2}{4k_B J_2}. \quad (4.21)$$

Следовательно, для однородной восприимчивости имеем выражение

$$\chi(0)_{\text{heli}} = \frac{C}{T - [8J_2(J_1 - 2J_2)/J_1^2] T_C}. \quad (4.22)$$

При $J_1 < 4J_2$ коэффициент при T_C в знаменателе всегда меньше единицы. Таким образом, однородная восприимчивость всегда конечна при температуре перехода, однако ее поведение при высоких температурах похоже на поведение ферромагнетика при $J_1 > 2J_2$ и на поведение антиферромагнетика при $J_1 < 2J_2$.

Ферримагнетизм. В предыдущих трех случаях мы предполагали, что спины и их окружение идентичны. Если некоторые спины или их окружение различны, то мы приходим к проблеме примесей и сплавов, которая будет обсуждаться в гл. 7. Однако при наличии двух различных спинов в трансляционно эквивалентных узлах, т. е. при наличии двух подрешеток, может оказаться, что мы имеем дело со структурой, которую Неель назвал *ферримагнитной*. В качестве примера такой системы рассмотрим структуру, подобную NaCl, со спинами, скажем, S_1 в узлах типа Na и со спинами S_2 в узлах типа Cl. Итак, мы имеем *базис* из двух спинов, точно так же как NaCl обладает базисом из двух ионов. Такая система обладает гранецентрированной кубической решеткой Бравэ.

Если обозначить спин в i -й ячейке с базисным вектором $\mathbf{b}$ через $S_{i\mathbf{b}}$ и предположить, что взаимодействие происходит только с ближайшими соседями, то обменный гамильтониан будет иметь вид

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{b}, \mathbf{b}'} S_{i\mathbf{b}} \cdot S_{j\mathbf{b}'}, \quad (4.23)$$

где сумма содержит произведения спинов только ближайших соседей. Обратная решетка, связанная с нашей системой, подобна решетке, соответствующей гранецентрированной кубической решетке Бравэ. Следовательно, фурье-разложение спинов будет содержать волновые векторы, компоненты которых изменяются от $2\pi/L$ до $\pi/2a$ включительно, где L — размер кристалла и a — расстояние между ионами. Если изменение внешнего поля в пространстве характеризуется одним из этих волновых векторов, то зеемановский гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_Z = g\mu_B H \sum_{i,\mathbf{b}} S_{i\mathbf{b}}^z \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i + \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}). \quad (4.24)$$

Записанный через фурье-компоненты полный гамильтониан есть

$$\mathcal{H} = - \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{b} \neq \mathbf{b}'} J(-\mathbf{q}') S_{\mathbf{b}}(\mathbf{q}') \cdot S_{\mathbf{b}'}(-\mathbf{q}') + \frac{1}{2} g \mu_B H \times \\ \times \sum_{\mathbf{b}} [S_{\mathbf{b}}^z(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} + S_{\mathbf{b}}^z(-\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}], \quad (4.25)$$

где

$$J(-\mathbf{q}) = \frac{J}{N} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{q} \cdot \delta}. \quad (4.26)$$

Штрих означает, что вектор δ может быть равен только нулю и пяти проведенным к ближайшим соседям векторам, которые зависят от определения базиса.

Если положить $\mathbf{b} = a\hat{\mathbf{x}}$, то

$$J(-\mathbf{q}) = \frac{2J}{N} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a) \exp(-i q_x a). \quad (4.27)$$

Эффективное поле, действующее на спин $S_{\mathbf{b}}$, равно

$$\mathbf{H}_{\mathbf{b}}(-\mathbf{q})_{\text{eff}} = - \frac{J(-\mathbf{q}) V}{g \mu_B} \langle S_{\mathbf{b}'}^z(-\mathbf{q}) \rangle \hat{\mathbf{z}} + \frac{1}{2} H V e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} \hat{\mathbf{z}}. \quad (4.28)$$

Используя выражение (4.10), получаем

$$\langle S_{\mathbf{b}}^z(\mathbf{q}) \rangle = - \frac{\chi(\mathbf{q})_0}{g \mu_B} H_{\mathbf{b}}(\mathbf{q})_{\text{eff}} = \frac{C_b J(\mathbf{q}) V}{g^2 \mu_B^2 T} \langle S_{\mathbf{b}'}^z(\mathbf{q}) \rangle - \frac{C_b H V}{2 g \mu_B T} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}. \quad (4.29)$$

Уравнение для $\langle S_{\mathbf{b}'}^z(\mathbf{q}) \rangle$ аналогично уравнению (4.29). Решение этих двух уравнений дает

$$\langle S_{\mathbf{b}}^z(\mathbf{q}) \rangle = - \frac{H V}{2 g \mu_B T} \frac{C_b e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} + [C_b C_{b'} J(\mathbf{q}) V / g^2 \mu_B^2 T] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}'}}{1 - C_b C_{b'} J^2(\mathbf{q}) V^2 / g^4 \mu_B^4 T^2}. \quad (4.30)$$

Используя соотношение

$$M_z(\mathbf{q}) = -g \mu_B \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \sum_{i, \mathbf{b}} \langle S_{i\mathbf{b}}^z \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{b}) = \\ = -g \mu_B \sum_{\mathbf{b}} \langle S_{\mathbf{b}}(\mathbf{q}) \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}}, \quad (4.31)$$

получаем восприимчивость ферромагнитной системы

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{(C_1 + C_2) T + 2 C_1 C_2 J(\mathbf{q}) \cos(q_x a) V / g^2 \mu_B^2}{T^2 - C_1 C_2 J(\mathbf{q})^2 V^2 / g^4 \mu_B^4}. \quad (4.32)$$

Из вида $J(\mathbf{q})$ следует, что это выражение для восприимчивости расходится при $\mathbf{q} = 0$. Более того, расходимость не зависит от



Рис. 4.4. Две основные возможные конфигурации для ферримагнетика.

знака J . При положительном J два спина базиса параллельны, при отрицательном — антипараллельны. Эти две возможные конфигурации показаны на рис. 4.4. Однородная восприимчивость такой ферримагнитной системы записывается в виде

$$\chi(0)_{\text{ferri}} = \frac{(C_1 + C_2)T + 2\sqrt{C_1 C_2} T_c}{T^2 - T_c^2}, \quad (4.33)$$

где температура перехода

$$T_c = \frac{6J\sqrt{S_1 S_2 (S_1 + 1)(S_2 + 1)}}{3k_B}. \quad (4.34)$$

Высокотемпературные восприимчивости систем с различными типами магнитного упорядочения показаны на рис. 4.5.

Типичными ферримагнетиками являются редкоземельные ферриты-гранаты железа $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Выше мы всюду говорили о кристаллической решетке, однако, существование *атомного* дальнего порядка не обязательно для магнитного дальнего порядка. Многие вещества могут находиться в аморфном состоянии и при этом быть магнитно-упорядоченными. В частности, ферримагнитными являются аморфные пленки редкоземельных и переходных металлов, таких, как Gd-Co ,

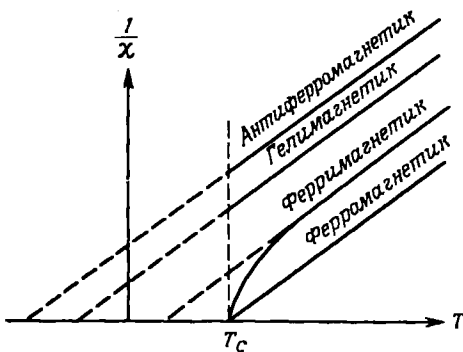


Рис. 4.5. Общее поведение обратной восприимчивости различных систем при высокой температуре.

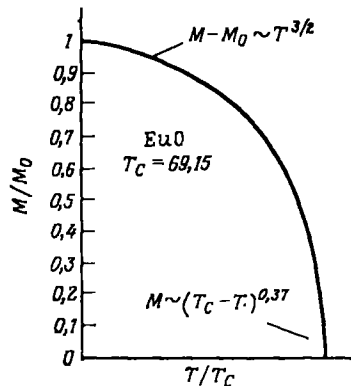


Рис. 4.6. Температурная зависимость намагниченности оксида европия.

Тб—Fe. Ниже температуры ферромагнитного перехода система характеризуется спонтанной однородной намагниченностью. У большей части ферромагнетиков намагниченность непрерывно и гладко изменяется от нуля, так что этот переход является переходом второго рода. Типичная кривая изменения намагниченности в зависимости от температуры представлена на рис. 4.6.

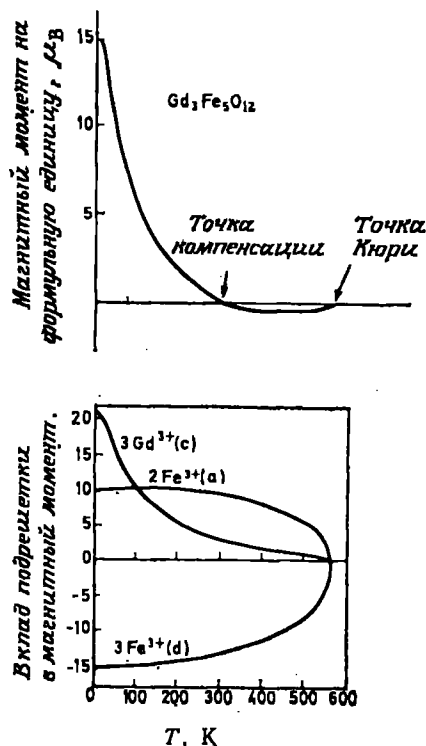


Рис. 4.7. Температурная зависимость намагниченности железо-гадолиниевого граната (вверху). Гранаты имеют три неэквивалентные магнитные подрешетки. Ионы «а» образуют о. ц. к. решетку с октаэдрическими позициями, ионы «b» и «с» находятся соответственно в додекаэдрических и тетраэдрических позициях. Основным обменным взаимодействием является антиферромагнитное взаимодействие между ионами в узлах «а» и «d». Рассчитанные вклады в намагниченность от этих подрешеток показаны внизу.

Более сложный вид имеет кривая намагниченности ферритмагнетика. На рис. 4.7 представлена полная намагниченность, соответствующая ферритмагнетика с двумя антиферромагнитно взаимодействующими компонентами. Поскольку температурная зависимость для каждой из компонент различна, полная намагниченность обращается в нуль при температуре, которая носит название *температура компенсации*.

4.1.2. НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Остановимся кратко на вопросе о том, как обсуждавшиеся выше системы реагируют на статическое поле в случае, когда они находятся при температуре ниже температуры упорядочения. Выше мы рассматривали только изотропное обменное взаимодей-

ствие. Если бы только одно оно давало вклад в гамильтониан, то он был бы инвариантен относительно поворотов. Это означало бы, что изотропное обменное взаимодействие само по себе не может привести к макроскопически упорядоченному состоянию. На самом деле существуют дополнительные взаимодействия, выделяющие определенные кристаллографические направления. Например, никель легче намагничивается вдоль оси $[111]$, а железо — вдоль оси $[100]$. Такая магнитная анизотропия, как уже обсуждалось в разд. 2.3, обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. При изменении направления намагниченности это взаимодействие приводит к сдвигу в энергетических зонах металла. Сдвиг сопровождается перераспределением электронов между зонами с соответствующим изменением полной электронной энергии.

Макроскопически магнитная анизотропия характеризуется энергией, которая является функцией угла между направлением намагниченности и кристаллографическими осями. Аксиальная анизотропия, например, может быть представлена как $K_1 \sin^2 \theta$. На микроскопическом уровне, по крайней мере для ионных тел, анизотропия приводит к появлению в гамильтониане дополнительного члена, содержащего произведение спиновых компонент. В частности, для аксиальной системы

$$\mathcal{H}_{\text{aniso}} = -D \sum_i (S_i^z)^2, \quad (4.35)$$

где D — константа анизотропии. Тогда полное эффективное поле, действующее на i -й спин, в приближении эффективного поля имеет вид

$$\mathbf{H}_{i, \text{eff}} = -\frac{1}{g\mu_B} \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle S_j \rangle - \frac{D}{g\mu_B} \langle S_i^z \rangle \hat{z} + \mathbf{H} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i). \quad (4.36)$$

Так как в системе имеется выделенное направление, реакция на приложенное поле будет зависеть от направления поля. Прежде всего рассмотрим случай, когда приложенное поле параллельно оси z . Тогда

$$\langle S_j \rangle = \langle S_i^z \rangle_0 \cos[\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \hat{z} + \delta S_j^z \hat{z}, \quad (4.37)$$

где $\langle S_i^z \rangle_0$ — среднее значение S_i^z в отсутствие внешнего поля.

Так как в упорядоченном состоянии обменная энергия превосходит тепловую, среднее дается функцией Бриллюэна

$$\langle S_i^z \rangle_0 = -SB_S \left(-\frac{[NSJ(\mathbf{Q}) + DS] \langle S_i^z \rangle_0}{k_B T} \right). \quad (4.38)$$

Член δS_j^z в формуле (4.37) представляет собой ту часть $\langle S_j^z \rangle$, которая индуцируется приложенным полем. Эта реакция и определяет восприимчивость. Среднее значение S_i^z в присутствии поля дается выражением, аналогичным (4.38), причем приложенное поле

добавляется к аргументу функции Бриллюэна вместе с членами, содержащими δS_i^z . Если же дополнительные члены малы, то мы можем разложить функцию Бриллюэна по степеням этих членов. В низшем порядке получаем

$$\langle S_i^z \rangle = \langle S_i^z \rangle_0 + \frac{NS^2 B'_S}{k_B T} \frac{1}{N} \sum_{j \neq i} J_{ij} \delta S_j^z + \frac{DS^2 B'_S}{k_B T} \delta S_i^z - \frac{g\mu_B S^2 H B'_S}{k_B T} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i), \quad (4.39)$$

где B'_S — производная функции Бриллюэна по аргументу, вычисленная при нулевом поле. Если совершить преобразование Фурье выражения (4.39), то для восприимчивости получим

$$\chi_{\parallel}(\mathbf{q}) = \frac{3SCB'_S/(S+1)}{T - [3SB'_S/(S+1)] [NJ(\mathbf{q}) + D] S(S+1)/3k_B}. \quad (4.40)$$

Из аналогичных рассуждений получаем восприимчивость для случая, когда поле приложено перпендикулярно оси z:

$$\chi_{\perp}(\mathbf{q}) = \frac{g^2 \mu_B^2 N/V}{N [J(\mathbf{q}) - J(\mathbf{q})] + D}. \quad (4.41)$$

Отсюда следует, что перпендикулярная восприимчивость не зависит от температуры, в то время как параллельная восприимчивость падает до нуля при понижении температуры. Это приводит к интересному явлению в антиферромагнетиках. При нулевой температуре наложение параллельного поля не вызывает поляризации, т. е. с этим состоянием не связано никакой зеемановской энергии. Перпендикулярное же поле создает небольшое скашивание спинов, что приводит к поляризации. Зеемановская энергия, связанная с этим состоянием, равна $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$. Поэтому, если бы не было энергии анизотропии, все спины в параллельном поле «прокидывались» бы в перпендикулярную конфигурацию с более низкой энергией. Ввиду наличия энергии анизотропии существует минимальное поле, при котором происходит такой ориентационный фазовый переход — спин-флоп. Приравнявая энергии в двух состояниях, находим для случая взаимодействия только с ближайшими соседями

$$H_{\text{crit}} = \frac{S}{g\mu_B} \sqrt{4zD|J|}. \quad (4.42)$$

Полученное поле есть среднее геометрическое обменного поля и поля анизотропии. В ферромагнетике ориентационный переход отсутствует, хотя функция параллельного отклика стремится

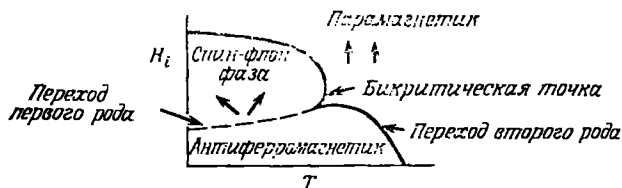


Рис. 4.8. Фазовая диаграмма антиферромагнетика (H_i — внутреннее поле).

к нулю, поскольку состояние с намагниченностью вдоль поля обладает большой дипольной энергией. Фазовая диаграмма для антиферромагнетика показана на рис. 4.8.

Метамagnetизм. В материалах с сильной анизотропией состояние спин-флуп фазы подавлено и ниже некоторой температуры при увеличении поля система становится парамагнитной в результате фазового перехода первого рода. Такие системы называются метамagnetными; классические примеры — это FeCl_2 и $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. На рис. 4.9,а изображен примерный вид фазовой диаграммы. Точка, в которой линия фазового перехода второго рода превращается в линию фазового перехода первого рода, называется *трикритической* точкой. В антиферромагнетиках, где намагниченность имеет противоположное направление в различных узлах, сопряженное этой намагниченности поле $H_s \equiv H(\mathbf{Q})$ также должно быть знакопеременным. Гриффитс [4.5] показал, что на фазовой диаграмме $H_i - H_s - T$ для метамagnetика имеются две поверхности перехода первого рода, расходящиеся, подобно крыльям, в область с $H_s \neq 0$, как показано на рис. 4.9, а. Заметим, что эти поверхности ограничены двумя линиями, соответствующими фазовым переходам второго рода. Таким образом, трикритическая точка представляет собой точку пересечения трех критических линий.

Для конечных образцов внутреннее поле H_i и приложенное поле H_0 различны из-за эффекта размагничивания. Для образца

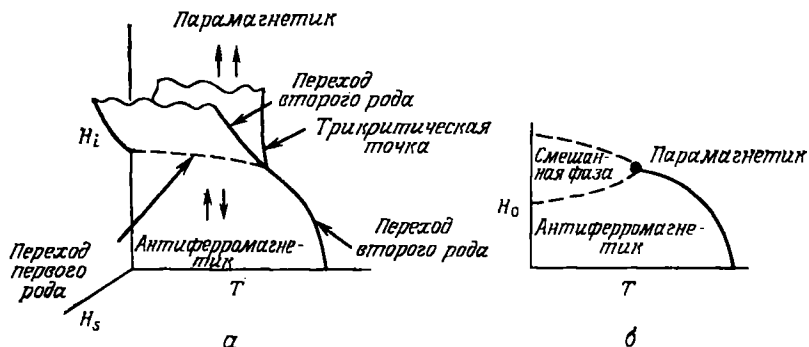


Рис. 4.9. Фазовые диаграммы $H_i - H_s - T$ (а) и $H_0 - T$ (б) для метамagnetика (H_i — внутреннее поле, H_0 — внешнее поле).

эллиптической формы с размагничивающим фактором N внутреннее поле определяется выражением

$$H_i = H_0 - 4\pi NM.$$

Поскольку намагниченность скачком возрастает при переходе через линию фазового перехода первого рода, внутреннее поле терпит разрыв и падает до значения, меньшего, чем необходимо для фазового перехода. Это противоречие устраняется благодаря образованию в веществе доменов двух фаз. Такие смешанные фазы аналогичны промежуточному состоянию в сверхпроводниках.

4.1.3. ТЕМПЕРАТУРЫ ВБЛИЗИ T_c

Обратимся теперь к интересной области вблизи критической точки. Цель любой теории критической точки — точно предсказать поведение различных физических величин при приближении температуры или другой переменной к критическому значению. Обычно изменение этих величин описывается степенным законом вида $(T - T_c)^\lambda$. На рис. 4.6 в качестве примера представлена намагниченность EuO , обращающаяся в нуль, как $(T - T_c)^{0.37}$. Успешная теория должна правильно предсказывать значения λ , а также соотношения, если они существуют, между показателями степени в законах, описывающих поведение различных физических величин.

Можно выделить два основных этапа в этой задаче. Прежде всего необходимо выбрать модель, которая адекватно описывает реальные системы и вместе с тем может быть решена математически. До сих пор наше рассмотрение основывалось на гамильтониане Гейзенберга — $\sum J_{ij} S_i \cdot S_j$. Мы также упоминали модель Изинга, для которой гамильтониан имеет вид — $\sum J_{ij} S_i^z S_j^z$. Хотя некоторые вещества, такие, как диспрозий-алюминиевый гранат, хорошо описываются этой моделью, главная привлекательность ее заключается в том, что она существенно проще модели Гейзенберга; термодинамические величины, связанные с *двумерной моделью Изинга*, можно вычислить точно [4.6].

Так как даже для относительно простой модели Изинга не было получено точного решения в трехмерном случае, нам приходится делать определенные приближения. Следовательно, второй шаг в решении задачи о критической точке заключается в разработке математического аппарата, который позволит выяснить, что же происходит с нашей моделью вблизи фазового перехода. Два таких подхода мы изложили выше. В области низких температур мы использовали приближение эффективного поля (см. разд. 4.1), в котором предполагается, что каждый спин статистически независим, т. е. $\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = \langle S_i^z \rangle_0 \langle S_j^z \rangle_0$; где среднее берется в нулевом поле (на это указывает нижний индекс). В области высоких температур мы использовали приближение слу-

чайных фаз, в котором предполагаются независимыми только фурье-компоненты. Заметим, что использование приближения эффективного поля в этой области привело бы к тому, что энергия системы, которая включает $\langle S_i^z S_j^z \rangle_0$, была бы равна нулю при температуре выше T_c . Поэтому удельная теплоемкость также была бы равна нулю. Однако на самом деле при приближении к T_c сверху спины начинают коррелировать друг с другом. Поэтому величина $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ отлична от нуля для спинов, достаточно близких друг к другу. Мы говорим об этом как о появлении *ближнего порядка*. Благодаря существованию ближнего порядка энергия, а следовательно, и теплоемкость не равны нулю выше точки, в которой спонтанная намагниченность обращается в нуль.

Определение корреляционной функции $\langle S_i^z S_j^z \rangle_0$ дает нам прекрасную возможность для применения флуктуационно-диссипационной теоремы. Вводя компоненты Фурье и требуя, чтобы корреляционная функция зависела только от относительных координат спинов, получаем

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{q}} \langle S(\mathbf{q})_z S(-\mathbf{q})_z \rangle_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]. \quad (4.43)$$

Так как $\mathcal{M}_v(\mathbf{q}) = -g\mu_B S_v(\mathbf{q})$ и соотношение (4.43) симметрично, флуктуационно-диссипационная теорема (1.87) позволяет записать

$$\langle S(\mathbf{q}, t)_z S(-\mathbf{q})_z \rangle_0 = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{2\hbar V \chi''_{zz}(\mathbf{q}, \omega)_S}{g^2 \mu_B^2 (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} e^{-i\omega t}. \quad (4.44)$$

Полагая $t = 0$ и считая, что величина $k_B T / \hbar$ больше любой частоты (справедливость этого допущения мы обсудим в гл. 6), находим

$$\langle S(\mathbf{q})_z S(-\mathbf{q})_z \rangle_0 = \frac{k_B T V}{\pi g^2 \mu_B^2} \int \frac{\chi''_{zz}(\mathbf{q}, \omega)_S}{\omega} d\omega. \quad (4.45)$$

Согласно соотношению Крамерса—Кронига (1.64), интеграл по частоте ровно в π раз больше статической восприимчивости $\chi_{zz}(\mathbf{q}, 0)$. Поэтому окончательно получаем

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = \frac{k_B T V}{N^2 g^2 \mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} \chi_{zz}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]. \quad (4.46)$$

Заметим, что, поскольку $\langle (S_i^z)^2 \rangle = S(S+1)/3$, из (4.46) следует правило сумм

$$\boxed{\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) = \chi_0}, \quad (4.47)$$

где χ_0 определяется выражением (4.10).

Если использовать результат (4.12) приближения случайных фаз для $\chi_{zz}(\mathbf{q})$ и рассматривать кубическую решетку, то в длинноволновом приближении из (4.46) получим

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = \frac{6S(S+1)}{3Na^2} \frac{T}{T_c} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]}{\kappa^2 + q^2}, \quad (4.48)$$

где величина

$$\kappa^{-1} = a \sqrt{\frac{T_c}{6(T - T_c)}} \quad (4.49)$$

называется *корреляционной длиной*. Заметим, что при T , больших по сравнению с T_c , корреляционная длина становится очень малой и

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 \xrightarrow{T \gg T_c} \frac{1}{3} S(S+1) \Delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \quad (4.50)$$

При приближении T к T_c корреляционная функция принимает вид потенциала Юкавы:

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = \frac{S(S+1)}{16\pi^4 (N/V) a^2} \frac{T}{T_c} \frac{\exp(-\kappa |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (4.51)$$

Поэтому, когда T приближается к T_c , каждый спин оказывает влияние на все спины, попадающие в сферу радиусом κ^{-1} . При $T = T_c$ эта сфера охватывает весь образец, и мы говорим, что устанавливается дальний порядок.

Теплоемкость, связанную с этим упорядочением, также можно вычислить с помощью (4.46). На рис. 4.10 сравниваются схематически представленное поведение восприимчивости и теплоемкости в приближении эффективного поля и в приближении случайных фаз с типичными экспериментальными данными. Наиболее существенное расхождение заключается в том, что в действительности переход расположен ниже, чем предсказывают теории. Это является следствием неадекватного учета ближнего порядка.

Мы можем получить лучшее приближение для $\chi(\mathbf{q})$, явно учитывая ближний порядок. Основная идея заключается в том, что движение спинов, окружающих данный спин, скоррелировано с движением последнего, а потому не вносит вклада в эффективное поле, действующее на него. Для учета этого обстоятельства из эффективного поля вычитается член, пропорциональный $\langle S_i^z \rangle$:

$$H_i^{\text{eff}} = - \sum_j \frac{J_{ij}}{g\mu_B} \langle S_j^z \rangle + \sum_j \frac{\lambda_{ij} J_{ij}}{g\mu_B} \langle S_j^z \rangle. \quad (4.52)$$

Параметр λ_{ij} , который предполагается зависящим от температуры, определяет так называемое поле реакции Онсагера. Дей-

ствуя далее так же, как и при выводе выражения (4.12), получаем

$$\chi(q) = \frac{\chi_0}{1 - \frac{\chi_0 V}{g^2 \mu_B^2} [J(q) - \lambda]}, \quad (4.53)$$

где $\lambda = (1/N) \sum \lambda_{ij} J_{ij}$. Этот параметр получен из условия, что восприимчивость (4.53) удовлетворяет правилу сумм (4.47). В результате имеем

$$\lambda_{ij} = \frac{\langle S_i^z S_j^z \rangle_0}{S(S+1)/3}. \quad (4.54)$$

Таким образом, (4.46) является теперь самосогласованным уравнением для корреляционной функции $\langle S_i^z S_j^z \rangle_0$.

Такой улучшенный учет ближнего порядка приводит к перенормировке температуры перехода по сравнению с величиной T_c в приближении эффективного поля. Если мы просуммируем

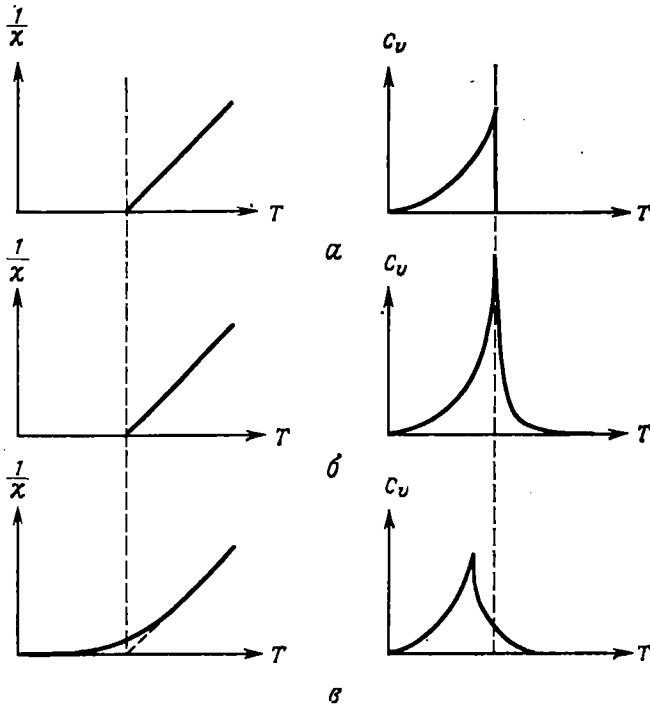


Рис. 4.10. Различные приближения для восприимчивости и теплоемкости гейзенберговского ферромагнетика: а — приближение эффективного поля; б — приближение случайных фаз; в — типичное экспериментальное поведение.

(4.53) по всем q и снова воспользуемся правилом сумм, то получим соотношение

$$G(s) = T_c/T, \quad (4.55)$$

где $s = T/T_c + \lambda/J(\mathbf{Q})$, а

$$G(s) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{s - J(\mathbf{q})/J(\mathbf{Q})} \quad (4.56)$$

называется решеточной функцией Грина. Из (4.53) видно, что $\chi(\mathbf{q})$ расходится при температуре, которая соответствует $s = 1$. Поэтому

$$T_c^* = T_c/G(1). \quad (4.57)$$

Для простой кубической, кубической объемноцентрированной и кубической гранецентрированной решеток значения $G(1)$ будут равны соответственно 1,517, 1,393 и 1,345. Таким образом, мы видим, что учет поля Онсагера приводит к более низкой температуре перехода в соответствии с кривыми на рис. 4.10.

Из числа термодинамических величин ниже T_c нас интересует спонтанная намагниченность. При подходе к T_c снизу величина $\langle S_i^z \rangle_0$ становится очень малой, поэтому можно разложить в ряд функцию Бриллюэна в (4.38). В результате находим, что в приближении молекулярного поля намагниченность обращается в нуль, как $(T_c - T)^{1/2}$.

Соображение о том, что намагниченность можно рассматривать как параметр разложения, играет основную роль в теории фазовых переходов второго рода Ландау. Ландау рассматривал фазовые переходы второго рода как переходы с «нарушенной симметрией», т. е. переходы, при которых новое основное состояние системы не обладает полной симметрией гамильтониана. В случае ферромагнетизма инвариантность гамильтониана относительно поворотов нарушается из-за появления спонтанной намагниченности M . Ландау назвал параметр, который в несимметричном состоянии становится отличным от нуля, *параметром порядка*; очевидно, что в данном случае это как раз намагниченность. Параметр порядка является дополнительной переменной, которую теперь нужно использовать для определения состояния системы. В модели Гейзенберга параметр порядка представляет собой вектор, поэтому мы говорим, что его *размерность* $n = 3$. Поскольку в модели Изинга имеется только z -компонента спина, то здесь параметр порядка имеет размерность $n = 1$.

Пусть параметр порядка, который мы обозначим M , возрастает от нуля выше T_c до конечной величины ниже T_c ; тогда в теории Ландау предполагается, что свободная энергия вблизи T_c имеет вид

$$F = a(T - T_c)M^2 + BM^4. \quad (4.58)$$

Минимизируя свободную энергию по M , получаем, что $M \sim (T_c - T)^{1/2}$, как мы видели выше. Добавим сюда член $-MH$, зависящий от приложенного внешнего поля; тогда можно показать, что восприимчивость будет расходиться как $\chi \sim (T - T_c)^{-1}$. Аналогично, если мы предположим, что намагниченность медленно изменяется в пространстве, то в свободной энергии появляется дополнительный член. Поскольку однородный поворот не изменяет энергию, мы можем ожидать, что плавное нарушение однородности приводит к изменению, которое можно выразить через производные M . Чтобы удовлетворить симметрии относительно обращения времени, нужно взять квадрат этих производных. Имеется несколько возможностей. Например, для изотропной среды имеем $|\nabla M|^2$, $(\nabla \cdot M)^2$ и $|\nabla \times M|^2$. Если предположить, что все члены, отражающие пространственную симметрию, учитываются через энергию анизотропии, то обменная энергия должна быть инвариантна по отношению к поворотам в *спиновом* пространстве. Например, поворот на угол π вокруг оси z в спиновом пространстве приводит к замене $M_x \rightarrow -M_x$, $M_y \rightarrow -M_y$, но оставляет неизменными координаты x и y . Таким образом, обменная энергия для кубического кристалла должна иметь вид

$$\frac{\delta E}{V} = \frac{A}{M_0^2} |\nabla M|^2, \quad (4.59)$$

где A — обменная константа. Это выражение приводит к характерной корреляционной длине $\xi \sim (T_c - T)^{-1/2}$.

Критические индексы:

$$\begin{aligned} \beta &= 1/2 \text{ для намагниченности,} \\ \gamma &= 1 \text{ для восприимчивости,} \\ \nu &= 1/2 \text{ для корреляционной длины} \end{aligned}$$

не согласуются с экспериментальными данными. Это и неудивительно, поскольку, согласно теории, флуктуации параметра порядка при $T \rightarrow T_c$ больше самого параметра порядка. Точные измерения этих и некоторых других критических индексов стимулировали в 60-е годы активную разработку теории. Замечательным, в частности, является то обстоятельство, что для различных систем критические индексы, по-видимому, весьма близки. Кроме того, должны существовать некоторые соотношения, связывающие определенные комбинации критических индексов.

Первым важным шагом к решению задачи была гипотеза Видома, согласно которой критическая часть свободной энергии, f есть *однородная функция* независимых переменных. Для случая магнетизма указанное условие принимает вид

$$f(L^\epsilon \epsilon, L^\nu H) = L^d f(\epsilon, H), \quad (4.60)$$

где $\epsilon = (T - T_c)/T_c$, x и y — два критических индекса, d — размерность, а L , как показал Каданов, отвечает масштабному размеру. Согласно этой гипотезе «скейлинга», все критические индексы становятся комбинациями x , y и d . В 1971 г. К. Вильсон с помощью ренормгруппы объяснил неаналитический характер фазовых переходов и обосновал гипотезу «скейлинга». Были развиты различные методы вычисления критических индексов на основе ренормгруппы. Вычисления показали, что критические

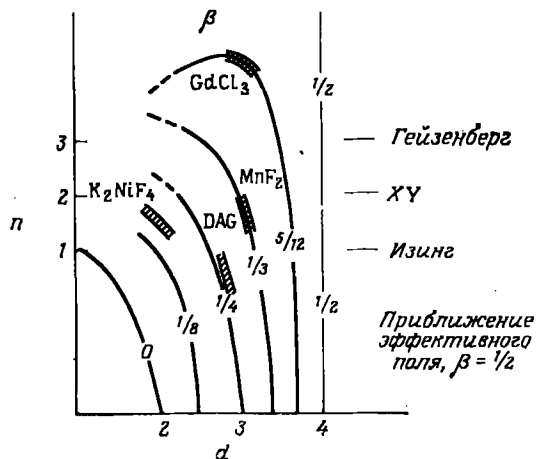


Рис. 4.11. Изменение критического индекса β (связанного с намагниченностью) в зависимости от размерности пространства (d) и параметра порядка (n). Здесь же приведены экспериментальные значения для некоторых веществ (ссылки см. в табл. 4.1).

индексы являются функциями только размерности пространства и размерности параметра порядка; указанное обстоятельство носит название *универсальности* (см. [4.30]).

Точное сравнение с экспериментальными данными произвести трудно. Во-первых, различные примеси и напряжения стремятся сгладить переход, так что трудно производить измерения непосредственно вблизи перехода. Кроме того, слабая анизотропия становится существенной именно вблизи перехода и может приводить к «переходу» от одного класса универсальности к другому. Указанные трудности иллюстрируются кривыми на рис. 4.11, где представлен критический индекс β для четырех типичных веществ (см. также табл. 4.1) и линии постоянного β в n , d -плоскости, вычисленные по теории ренормгруппы [4.7]. Диспрозий-алюминиевый гранат (DAG) рассматривался как трехмерная система Изинга, K_2NiF_4 — как двумерная гейзенберговская система, а $GdCl_3$ — как трехмерная гейзенберговская система, в которой существует дальний порядок дипольного взаимодействия.

Таблица 4.1
Значения критического индекса для некоторых веществ

Вещество	β	$\frac{T_c - T}{T_c}$	Литература
GdCl ₃	0,43	$0,002 \leq \varepsilon \leq 0,07$	J. Phys., C9 , 1291 (1974)
DAG	0,26	$0,001 \leq \varepsilon \leq 0,056$	Phys. Rev. 186 , 557 (1969)
K ₂ NiF ₄	0,138	$0,0003 \leq \varepsilon \leq 0,2$	J. Appl. Phys., 41 , 1303 (1970)
MnF ₂	0,333	$0,00006 \leq \varepsilon \leq 0,08$	Phys. Rev., 146 , 403 (1966)

При очень низких температурах из выражения (4.38) в приближении эффективного поля следует, что намагниченность убывает с повышением температуры как $e^{-2T_c/(S+1)T}$. Экспериментально обнаружено не столь быстрое убывание. Расхождение связано с существованием спиновых волн, которые мы будем обсуждать в гл. 7.

4.1.4. ТОПОЛОГИЯ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА

Заметим, что теоретические кривые, изображенные на рис. 4.11, не доходят до $d = 2$. В случае двух измерений характер дальнего порядка критически зависит от размерности параметра порядка. Мермин и Вагнер [4.9] показали, что у двумерных систем с непрерывной симметрией, таких, как гейзенберговская система, не существует обычного дальнего порядка, который проявляется, например, как спонтанная намагниченность или намагниченность подрешетки. Однако это не исключает возможности фазового перехода, связанного с более сложной спиновой динамикой. Классическим примером может служить двумерная ХУ-модель. Березинский [4.10] вычислил спин-спиновую корреляционную функцию для этой модели и, используя низкотемпературное разложение, нашел степенную зависимость:

$$\langle S_i S_j \rangle \sim \left(\frac{|R_i - R_j|}{R_0} \right)^{-k_B T / 4\pi J}$$

Отсюда следует, что восприимчивость бесконечна, т. е. система подвержена большим флуктуациям, разрушающим дальний порядок. Костерлиц и Таулес [4.11] показали, что кроме длинноволновых спиновых флуктуаций, ответственных за такое степенное поведение, имеются также локальные «топологические дефекты» параметра порядка, которые в данном случае соответствуют вихрям; такой вихрь показан на рис. 4.12. Другие примеры — дислокации в кристаллических твердых телах и вихри в сверхтекучем гелии. Чтобы вычислить энергию изолированного вихря, запишем ХУ-гамильтониан в виде

$$\mathcal{H}_{\text{ХУ}} = -2J \sum_{i>j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) = -2J \sum_{i>j} \cos(\varphi_i - \varphi_j),$$

где φ_i — угол между i -м спином и произвольной осью. Разлагая косинус, получаем

$$E - E_0 \simeq J \sum_i [\Delta\varphi(r)]^2,$$

где $\Delta\varphi(r)$ обозначает разность первого порядка. Для вихря, изображенного на рис. 4.12, имеем $\Delta\varphi(r) = 2\pi/2\pi r$ и, следовательно,

$$E - E_0 = 2\pi J \ln(R/a),$$

где R — радиус системы, a — расстояние между ближайшими соседями. Так как центр такого вихря может находиться в любом из $\pi R^2/a^2$ узлов, энтропия будет

$$S = 2k_B \ln(R/a).$$

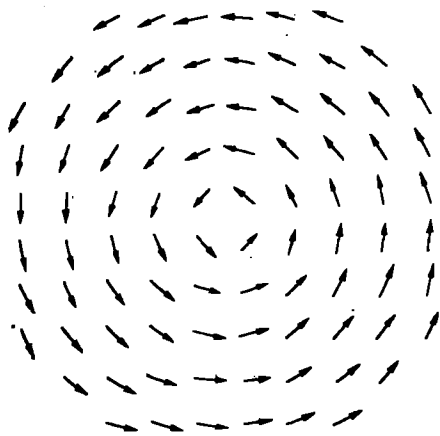


Рис. 4.12. Спиновый вихрь.

Свободная энергия равна $E - E_0 - TS$. Энергия и энтропия одинаково логарифмически зависят от размеров системы; следовательно, при низкой температуре основным числом в свободной энергии будет энергия, а вероятность появления вихря бесконечно мала. Если же температура выше $\pi J/k_B$, то преобладает член с энтропией и возникновение свободных вихрей оказывается

важным. Если теперь учесть взаимодействие между вихрями, то критическая температура будет решением следующего уравнения (см. [4.11]):

$$\frac{\pi J}{k_B T_{KT}} - 1 = 2\pi \exp(-\pi^2 J/k_B T_{KT}).$$

Ниже T_{KT} вихри образуют пары с нулевой полной скоростью. Об этом говорят, как о топологии дальнего порядка. Для спин-спиновой корреляционной функции все еще характерна степенная зависимость, откуда следует, что восприимчивость бесконечно велика. Однако выше T_{KT} из-за наличия вихрей корреляционная функция имеет экспоненциальную форму и восприимчивость определяется выражением

$$\chi(T) \sim \exp(2,625t^{-1/2}),$$

где $t = (T - T_{KT})/T_{KT}$.

4.2. МЕТАЛЛЫ

Магнитный дальний порядок в металлах очень похож на тот, который наблюдается в диэлектриках, о чем можно судить по кривой намагниченности для никеля, представленной на рис. 4.13. Однако магнитные состояния образованы свободными электронами, которые обладают также и трансляционными степенями свободы. Нахождение отклика такой системы взаимодействующих

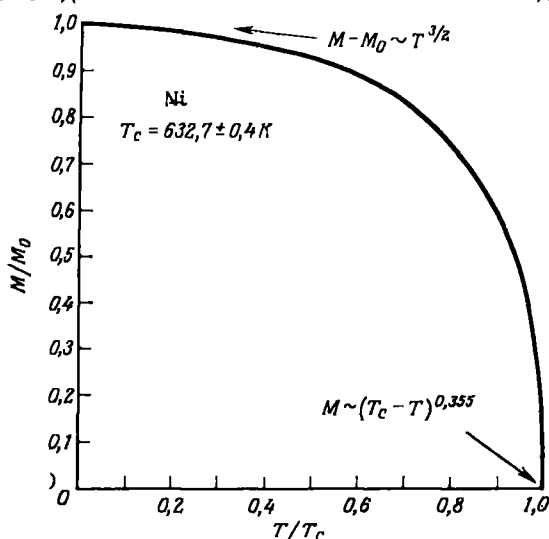


Рис. 4.13. Температурная зависимость намагниченности никеля. Первоначальные данные Вейсса и Форера [4.8], полученные при постоянном давлении, были пересчитаны для постоянного объема, чтобы исключить влияние теплового расширения.

электронов на магнитное поле представляет собой многочастичную задачу со всеми присущими ей трудностями.

Многочастичные поправки к восприимчивости Ландау и к восприимчивости Паули следует рассматривать по отдельности. Каназава и Матсудаира [4.12] показали, что при большой электронной плотности поправки к восприимчивости Ландау малы (менее 1 %).

Мы рассмотрим влияние электрон-электронного взаимодействия на спиновую восприимчивость двумя способами. Первый способ представляет собой феноменологический подход, который носит название теории ферми-жидкости. В нем используются параметры, совершенно аналогичные параметрам, входящим в спиновый гамильтониан. Эти параметры либо можно найти из экспериментов, либо вычислить их, применяя второй подход, основанный на некоторой микроскопической модели, позволяющей вычислить различные физические величины.

4.2.1. ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ

Феноменологическая теория взаимодействующих ферми-систем была развита Ландау в 1956 г. [4.13]. Хотя Ландау интересовался в основном свойствами жидкого He^3 , его теория применима и к металлам. Силин [4.14] модифицировал теорию путем введения магнитного поля.

Начнем с рассмотрения основного состояния системы из N электронов. Для невзаимодействующей системы основное состояние соответствует хорошо определенной ферми-сфере. Ландау предположил, что при постепенном «включении» взаимодействия между электронами из ферми-сферы возникает новое основное состояние; если $|0\rangle$ — новое основное состояние, то оно связано с первоначальной ферми-сферой унитарным преобразованием

$$|0\rangle = U|FS\rangle. \quad (4.61)$$

Обозначим энергию, связанную с $|0\rangle$, как E_0 .

Ландау применил это предположение также и к возбуждениям во взаимодействующих системах. Предположим, что мы прибавляем к невзаимодействующей системе один электрон с импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Тогда мы получим состояние $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger|FS\rangle$, где $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ — оператор рождения электрона. Если постепенно включать взаимодействие, то новое состояние можно представить следующим образом:

$$|\mathbf{k}\sigma\rangle = Ua_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger|FS\rangle. \quad (4.62)$$

Так как электрон обладает спином, эта волновая функция представляет собой спинор.

Обозначим разность между энергией $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ и $|0\rangle$ через $\epsilon^0(\mathbf{k}, \sigma)$. Поскольку волновая функция — спинор, энергия будет матрицей 2×2 . Если система изотропна и, в частности, отсутствует внешнее магнитное поле, то энергия не зависит от спина:

$$\epsilon^0(\mathbf{k}, \sigma)_{\alpha\beta} = \epsilon^0(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta}.$$

Так как ферми-сфера в результате взаимодействия сильно деформируется, энергия $\epsilon^0(\mathbf{k})$ будет совершенно отлична от энергии свободной частицы. Поскольку мы не знаем этой энергии, предположим, что значение $\mathbf{k}$ близко к $\mathbf{k}_F$, и разложим энергию по степеням $\mathbf{k} - \mathbf{k}_F$. Таким образом, получаем

$$\epsilon_0(\mathbf{k}) = \mu + \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F) + \dots, \quad (4.63)$$

где

$$\frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \equiv \left. \frac{\partial \epsilon^0(\mathbf{k})}{\partial k} \right|_{k=k_F}. \quad (4.64)$$

Такой электрон, «одетый» всеми другими электронами, называется *квазичастицей*. Заметим, что энергия, необходимая для рождения

квазичастицы вблизи поверхности Ферми, равна химическому потенциалу μ . Возрастание энергии квазичастицы при удалении от поверхности Ферми характеризуется эффективной массой m^* . Мы ограничимся описанием области вблизи поверхности Ферми, так как только в этой области время жизни квазичастицы достаточно велико и такой подход имеет смысл.

С таким же успехом можно *удалить* электрон из любой точки внутри ферми-сферы. В результате рождается «дырка», которая вследствие взаимодействия превращается в *квазидырку*. Энергия, связанная с дыркой, равна сумме энергии, необходимой для того,

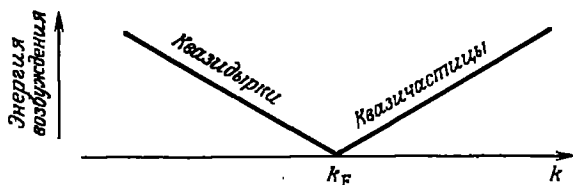


Рис. 4.14. Спектр одночастичных возбуждений ферми-жидкости.

чтобы удалить электрон с поверхности Ферми, т. е. $-\mu$, и энергии, которая нужна для передвижения электрона из точки $\mathbf{k}$ до поверхности: $(\hbar^2 k_F / m^*) (k_F - k)$. Однако если мы определим полную энергию системы, содержащей квазидырку, как $E_0 - \epsilon^0(\mathbf{k})$, то

$$\epsilon^0(\mathbf{k}) = \mu + \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} |k - k_F|.$$

Поэтому спектр возбуждения, связанный с ферми-жидкостью, имеет вид, изображенный на рис. 4.14.

Предположим теперь, что в систему введены другие квазичастицы. Это можно сделать, например, с помощью внешнего поля, образующего электрон-дырочные пары. Поскольку энергия квазичастицы зависит от распределения всех других квазичастиц, любое изменение распределения будет приводить к изменению энергии квазичастицы. Обозначим это изменение распределения квазичастиц как $\delta n(\mathbf{k}, \sigma)$.

Распределение квазичастиц описывается матрицей плотности квазичастиц. В частном случае эта матрица 2×2 . Например, $\delta n(\mathbf{k}, \sigma)_{11}$ дает вероятность найти электрон с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ и спином, направленным вверх. Следовательно, феноменологически энергию квазичастиц можно записать следующим образом:

$$\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \epsilon^0(\mathbf{k}, \sigma) + \frac{1}{V} \text{Tr}_{\sigma'} \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}, \sigma; \mathbf{k}' \sigma') \delta n(\mathbf{k}', \sigma') \right\}. \quad (4.65)$$

Величина $f(\mathbf{k}, \sigma; \mathbf{k}', \sigma')$ представляет собой произведение матриц 2×2 , аналогичное диадному векторному произведению. Приведем

самый общий вид этой величины в случае изотропной системы:

$$f(\mathbf{k}, \sigma; \mathbf{k}', \sigma') = \varphi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') 11' + \psi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sigma \cdot \sigma'; \quad (4.66)$$

здесь 1 — единичная матрица 2×2 . Более того, поскольку теория справедлива только вблизи поверхности Ферми, можно положить $|\mathbf{k}'| \approx |\mathbf{k}| = k_F$. Тогда φ и ψ зависят только от угла θ между $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$, и их можно разложить по полиномам Лежандра:

$$\varphi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m^* k_F} A(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m^* k_F} [A_0 + A_1 P_1(\cos \theta) + \dots], \quad (4.67)$$

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m^* k_F} B(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m^* k_F} [B_0 + B_1 P_1(\cos \theta) + \dots]. \quad (4.68)$$

Если известна функция распределения квазичастиц, то, как и в случае электронного газа, можно вычислить все необходимые физические величины. Они будут содержать параметры A_n и B_n . Изящество этой теории заключается в том, что одни и те же параметры в разных наборах входят в различные физические величины. Следовательно, измеряя одни величины, можно предсказать другие. Трудность, конечно, заключается в определении функции распределения $\delta n(\mathbf{k}, \sigma)$. В статическом случае найти эту функцию относительно просто. В динамическом же случае, как мы увидим в следующей главе, приходится решать уравнение типа уравнения Больцмана.

Так как зависимость энергии квазичастицы от $\mathbf{k}$ обусловлена взаимодействиями, должно существовать соотношение между m^* и параметрами A_n и B_n . Чтобы получить это соотношение, рассмотрим случай $T = 0$, когда имеется одна квазичастица с импульсом $\hbar \mathbf{k}$ и спином, направленным вверх, как показано на рис. 4.15, а. Теперь предположим, что импульс системы увеличивается на $\hbar \mathbf{q}$; тогда получаем ситуацию, изображенную на рис. 4.15, б. Это соответствует переходу в систему отсчета, движущуюся со скоростью $\hbar \mathbf{q}/m$. Наблюдателю, неподвижному относительно этой системы,

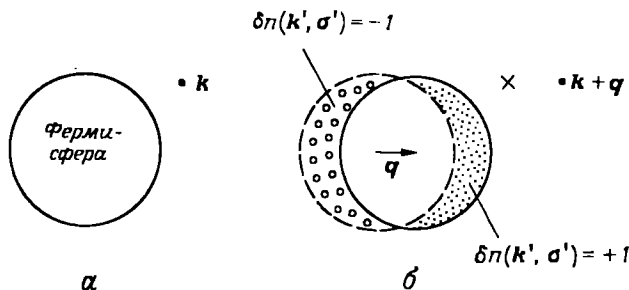


Рис. 4.15. Влияние однородной трансляции в импульсном пространстве на состояние, содержащее одну лишнюю частицу.

покажется, что квазичастица приобрела дополнительную энергию

$$\delta\epsilon(\mathbf{k}, \sigma)_{11} = \hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} / m \quad (4.69)$$

для малых $\mathbf{q}$. Сама же квазичастица испытывает изменение энергии, связанное с ее движением в импульсном пространстве, которое, согласно уравнению (4.63), как раз равно $\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} / m^*$. Кроме того, она «ощущает» изменение в распределении квазичастиц, изображенное на рис. 4.15, б. Так как это перемещение в импульсном пространстве не вызывает переворачивания спина, величина $\delta n(\mathbf{k}, \sigma)_{\alpha\beta}$ будет иметь вид: $\delta n(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta}$, где $\delta n(\mathbf{k})$ составляет +1 для квазичастиц и -1 для квазидырок. В результате мы получаем следующий вклад в (1,1)-компоненту энергии:

$$\frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \varphi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n(\mathbf{k}'),$$

где множитель 2 обусловлен следом спиновой матрицы. Приравняв эти два изменения энергии ввиду галилеевской инвариантности и преобразуя сумму по $\mathbf{k}'$ в интеграл, приходим к соотношению

$$m^* = m \left(1 + \frac{A_1}{3} \right). \quad (4.70)$$

Можно показать, что выражение для теплоемкости ферми-жидкости имеет такой же вид, как и для идеального ферми-газа с заменой m на m^* . Поэтому, измеряя теплоемкость, можно определить параметр A_1 для ферми-жидкости.

Обменное увеличение восприимчивости Паули. Теперь мы подготовлены к рассмотрению первоначального вопроса о реакции ферми-жидкости на магнитное поле. В присутствии магнитного поля энергия невзаимодействующей квазичастицы $\epsilon^0(\mathbf{k}, \sigma)$ уже не будет не зависящей от спина, а будет содержать зеемановский вклад

$$\epsilon^0(\mathbf{k}, \sigma) = \epsilon^0(\mathbf{k}) + \mu_B H \sigma_z. \quad (4.71)$$

Предположим, что все обусловленные полем вклады в член взаимодействия малы; тогда полная энергия квазичастицы есть

$$\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \epsilon^0(\mathbf{k}) + \mu_B H \sigma_z + \frac{1}{V} \text{Tr}_{\sigma'} \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}, \sigma; \mathbf{k}', \sigma') \delta n(\mathbf{k}', \sigma') \right\}. \quad (4.72)$$

Для квазичастиц энергетически более выгодна ориентация против поля, так как их гиромагнитное отношение отрицательно. Каждый раз когда квазичастица переворачивается, она меняет распределение, унося, следовательно, какое-то количество энер-

гии [см. последний член в уравнении (4.72)]. Таким образом, если вначале имелось два одинаковых распределения для противоположных спинов, как показано на рис. 4.16, а, то в конце концов будет достигнуто равновесное распределение (рис. 4.16, б). В равновесном распределении энергия квазичастицы на поверхности Ферми для спинов, направленных вверх, равна энергии квазичастицы на поверхности Ферми для спинов, направленных вниз, так что

$$\varepsilon(k_F + \delta k_F, \sigma)_{22} = \varepsilon(k_F - \delta k_F, \sigma)_{11}. \quad (4.73)$$

Учитывая (4.72) и (4.63), перепишем это условие в виде

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \delta k_F - \mu_B H + \frac{1}{V} \text{Tr}_{\sigma'} \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} [\varphi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') 1' - \psi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \sigma'_z] \delta n(\mathbf{k}', \sigma') \right\} = \\ = -\frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \delta k_F + \mu_B H + \frac{1}{V} \text{Tr}_{\sigma'} \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} [\varphi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') 1' + \psi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \sigma'_z] \delta n(\mathbf{k}', \sigma') \right\}. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Изменение в распределении квазичастиц, показанное на рис. 4.16, б, характеризуется соотношениями

$$\delta n(\mathbf{k}, \sigma) = \begin{cases} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & k_F < |\mathbf{k}| < k_F + \delta k_F, \\ \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & k_F - \delta k_F < |\mathbf{k}| < k_F. \end{cases} \quad (4.75)$$

Следовательно,

$$\text{Tr}_{\sigma'} \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} \varphi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \delta n(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\sigma}') \right\} = 0, \quad (4.76)$$

в то время как

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\sigma'} \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} \psi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \sigma'_z \delta n(\mathbf{k}', \sigma') \right\} = \\ = -\frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k_F^2 \delta k_F \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) \psi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'). \end{aligned} \quad (4.77)$$

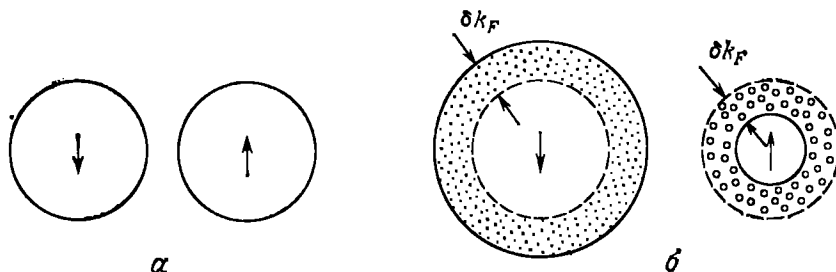


Рис. 4.16. Влияние постоянного магнитного поля на ферми-сферы для электронов со спинами, направленными вверх и вниз.

Уравнение (4.74) тогда сводится к

$$\frac{2\hbar^2 k_F}{m^*} \delta k_F - 2\mu_B H + \frac{2\hbar^2 k_F \delta k_F}{m^*} B_0 = 0. \quad (4.78)$$

Так как намагниченность есть

$$M_z = -\frac{\mu_B}{V} \text{Tr} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \sigma_z \delta n(\mathbf{k}, \sigma) \right\} = 2\mu_B \frac{4\pi k_F^2 \delta k_F}{(2\pi)^3}, \quad (4.79)$$

для однородной восприимчивости ферми-жидкости при $T = 0$ имеем

$$\chi(0) = \frac{1 + \frac{1}{3} A_1}{1 + B_0} \chi_{\text{Pauli}}. \quad (4.80)$$

Таким образом, мы видим, что в выражении для восприимчивости не только масса свободного электрона заменяется на эффективную массу, но и появляется дополнительный множитель $(1 + B_0)^{-1}$.

В приближении Хартри—Фока

$$B_0 = -\frac{me^2}{\pi \hbar^2 k_F} = -0,166 r_s$$

и мы видим, что имеет место так называемое обменное усиление. Когда электронная плотность убывает, а $r_s \rightarrow 6,03$, восприимчивость расходится. Обычно считают, что такой материал должен стать ферромагнитным. Магнитные состояния взаимодействующей электронной системы широко обсуждались [4.15]; общий вывод состоит в том, что такая система становится ферромагнитной не при *любой* электронной плотности. Приближение Хартри—Фока, таким образом, предсказывает ферромагнетизм. Причина заключается в том, что параллельные спины расталкиваются в силу принципа Паули, тогда как антипараллельные спины пространственно не скоррелированы. Таким образом, выигрыш в кулоновской энергии будет больше, если антипараллельные спины выстроятся параллельно. При точном рассмотрении следует иметь в виду, что антипараллельные спины отчасти скоррелированы, и это уменьшает разность значений кулоновской энергии. Различие между точными свойствами взаимодействующей электронной системы и полученными в приближении Хартри—Фока называется *эффектом корреляции*. Оценка корреляционной поправки показывает, что энергия немагнитного основного состояния электронного газа ниже энергии ферромагнитного состояния.

Наличие ферромагнитных свойств у реальных металлов объясняется влиянием ионных центров, которые стремятся локализовать свободные электроны, создавая таким образом структуру электронной плотности состояний. Далее мы рассмотрим две модели, которые учитывают эти особенности.

4.2.2. МОДЕЛЬ СТОНЕРА

В 1930 г. одновременно Слэтер [4.16] и Стонер [4.17] использовали концепцию молекулярного поля и статистику Ферми для объяснения ферромагнетизма свободных электронов. Такой одноэлектронный подход теперь называют моделью Стонера. Она подобна теории ферми-жидкости Ландау в том смысле, что электрон-электронное взаимодействие приводит к потенциалу, который просто сдвигает первоначальные блоховские состояния.

В результате из модели Стонера получается обобщенная восприимчивость $\chi(\mathbf{q})$ для взаимодействующей электронной системы. В качестве модельного гамильтониана возьмем выражение типа (1.132), где $\epsilon_{\mathbf{k}}$ теперь представляет собой блоховскую зонную энергию. Поскольку в металле кулоновское взаимодействие экранируется, примем для него выражение в виде δ -функции $1\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. В этом случае уже не нужно добавлять компенсирующий фоновый заряд, и из (1.132) имеем

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{I}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, -\sigma} a_{\mathbf{k}', -\sigma} a_{\mathbf{k}, \sigma}. \quad (4.81)$$

Если мы теперь добавим изменяющееся в пространстве поле $\hat{H}_Z \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, то для зеемановского гамильтониана получим

$$\mathcal{H}_Z = -\frac{H}{2} [\mathcal{M}_z(\mathbf{q}) + \mathcal{M}_z(-\mathbf{q})], \quad (4.82)$$

где

$$\mathcal{M}_z(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} g \mu_B \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow} - a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \downarrow}). \quad (4.83)$$

Восприимчивость. Восприимчивость получаем, вычисляя среднее значение $\mathcal{M}_z(\mathbf{q})$ в низшем порядке по H . В частности, мы должны вычислить среднее от

$$m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} = a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \uparrow} - a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}, \downarrow}.$$

Следуя Вольфу [4.18], проделаем это, записав уравнение движения для $m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$ и используя тот факт, что в равновесии $\partial \langle m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle / \partial t = 0$. Тогда

$$\langle [m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_Z] \rangle = 0. \quad (4.84)$$

В этом коммутаторе учтены двойные и четверные произведения электронных операторов. Выражение упрощается при использовании приближения случайных фаз, при котором мы оставляем только диагональные пары, либо пары, имеющие такой же вид, как входящие в выражение для $m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$. Далее диагональные пары заменяются их средним в основном состоянии без взаимодействия.

Эта процедура эквивалентна приближению Хартри—Фока. В результате имеем

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \langle m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle - \frac{2I}{V} (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}) \sum_{\mathbf{k}'} \langle m_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \rangle - g\mu_B H (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}) = 0. \quad (4.85)$$

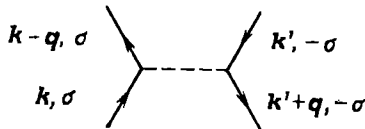
Разделив на $(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ и просуммировав по $\mathbf{k}$, находим

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle = \frac{g\mu_B H \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) / (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{1 - (2I/V) \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) / (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (4.86)$$

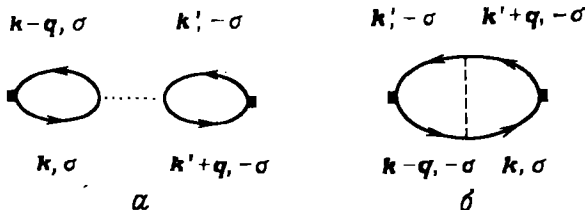
Поскольку равновесные числа заполнения $n_{\mathbf{k}}$ представляют собой как раз фермиевские функции $f_{\mathbf{k}}$, мы видим, что входящая в это выражение сумма совпадает с суммой в выражении (3.84) для восприимчивости невзаимодействующих систем, которую мы обозначим $\chi_0(\mathbf{q})$. Тогда

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - (2I/g^2\mu_B^2) \chi_0(\mathbf{q})}. \quad (4.87)$$

Мы могли бы вычислить $\langle m_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \rangle$, исходя непосредственно из выражения (1.80). Однако из-за наличия члена взаимодействия в экспонентах, куда входит $m(t)_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$, необходимо использовать методы многочастичной теории возмущений, что выходит за рамки нашей монографии. Чтобы сделать наше рассмотрение наглядным, воспользуемся диаграммной техникой, описанной в гл. 1. Члену взаимодействия в (4.81) соответствует следующая диаграмма:



Имеются два способа замыкания электронных и дырочных линий:



Петли на диаграмме *a* отвечают малым значениям квадратов переданных импульсов $\mathbf{q}$ без переворота спина. Такие *продольные*

спиновые флуктуации соответствуют поправкам первого порядка к χ_{zz} . Восприимчивость (4.87) отвечает сумме всех таких диаграмм

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}) = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \dots \quad (4.88)$$

Петли на диаграмме б включают также и переворот спина. Эта диаграмма дает поправку первого порядка к поперечной восприимчивости $\chi_{-+}(\mathbf{q})$, которая в отсутствие взаимодействия описывается выражением (3.88). Суммирование всех таких *поперечных* спиновых флуктуаций дает полную восприимчивость:

$$\chi_{-+}(\mathbf{q}) = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \dots \quad (4.89)$$

Из условия инвариантности относительно поворотов в парамагнитном состоянии имеем $\chi_{-+}(\mathbf{q}) = 2\chi_{zz}(\mathbf{q})$.

Возвращаясь к (4.87) и учитывая, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi_0(\mathbf{q}) = \frac{1}{3} g^2 \mu_B^2 \mathcal{D}(\epsilon_F),$$

получаем

$$\chi(0) = \frac{\chi_0(0)}{1 - I \mathcal{D}(\epsilon_F)}. \quad (4.90)$$

Это выражение имеет такую же форму, как и выражение (4.80), полученное из теории ферми-жидкости. Таким образом, по крайней мере в приближении случайных фаз, мы имеем выражение для ферми-жидкостного параметра B_0 через внутриатомный обменный интеграл I и плотность состояний.

Заметим, что условие появления ферромагнетизма имеет вид: $I \mathcal{D}(\epsilon_F) \geq 1$. Это неравенство носит название *критерия Стонера*.

Может показаться непонятным, каким образом ферромагнетизм возникает при учете только одного внутриатомного кулоновского взаимодействия. Чтобы выяснить физическую причину этого, предположим, что мы имеем в некотором узле α спин, направленный вверх. Если в соседнем узле α' спин также направлен вверх, то соотношение неопределенности запрещает ему перескочить в узел α . Следовательно, эти два спина не взаимодействуют, и мы можем считать по определению энергию такой конфигурации равной нулю. Однако если спин в узле α' направлен вниз, то имеется ненулевая вероятность перескока его в узел α . Следовательно, такая конфигурация обладает большей энергией, чем «фер-

ромагнитная». Однако соседние переходы могут уменьшить кинетическую энергию электронов, что отражается на плотности состояний, входящей в критерий Стонера. Поэтому возникновение ферромагнетизма зависит от относительной величины кулоновского взаимодействия и кинетической энергии.

Из выражения (4.90) следуют интересные выводы для парамагнитных металлов, которые характеризуются *большим* фактором

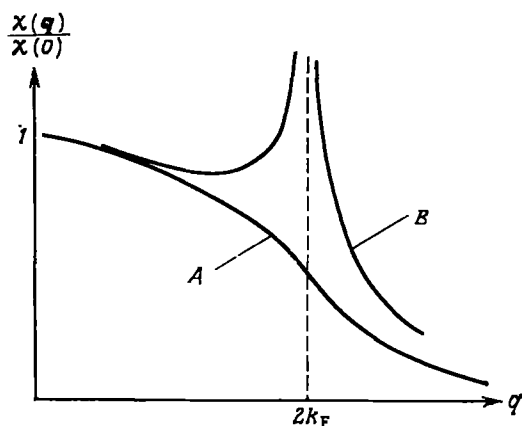


Рис. 4.17. Влияние электрон-электронного взаимодействия на восприимчивость газа свободных электронов (кривая A) и системы электронов с неэкранированным кулоновским взаимодействием в приближении Хартри — Фока (кривая B).

усиления. Например, в окрестности примесного спина, помещенного в такой металл, возникает сильная поляризация проводящих электронов. Такие *гигантские моменты* наблюдались в палладии и некоторых его сплавах. Это представляется естественным, так как в Периодической системе палладий расположен под никелем и имеет такие же электронные свойства. Следовательно, можно ожидать, что хотя палладий и не является ферромагнитным, как никель, но по крайней мере для него характерно большое обменное усиление.

Волны спиновой плотности. Как и в случаях локализованных моментов, расходимость $\chi(q)$ при $q \neq 0$ будет вызывать переход в состояние с неоднородной намагниченностью. Действительно, Оверхаузер [4.19] показал, что функция $\chi(q)$, связанная с неэкранированным кулоновским взаимодействием, в приближении Хартри—Фока расходится при $q \rightarrow 2k_F$, как представлено на рис. 4.17. В таком случае основное состояние должно характеризоваться периодической спиновой плотностью. Подобную структуру называют *волной спиновой плотности*. Однако эффекты, обус-

ловленные экранировкой и электронными корреляциями, стремятся подавить расходимость, поэтому волна спиновой плотности может образоваться только при довольно специфических условиях. Чтобы понять эти условия, рассмотрим восприимчивость в отсутствие взаимодействия $\chi_0(q)$ для случая одного и двух измерений, представленную на рис. 4.18. Мы видим, что низкоразмерная система легче становится неустойчивой по отношению к образованию

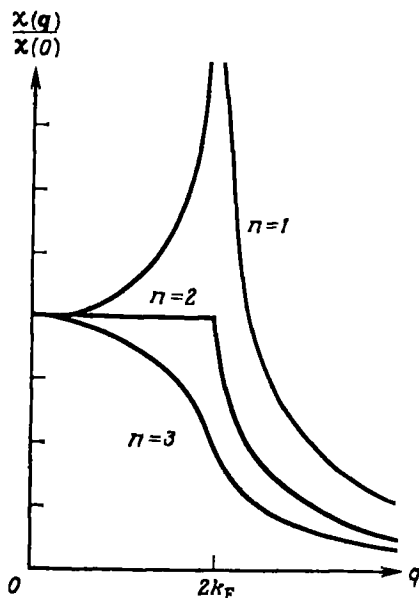


Рис. 4.18. Влияние размерности n на восприимчивость свободных электронов.

спиновой волны. Это объясняется тем, что в периодической структуре с волновым вектором q электроны, волновые векторы которых отличаются на q , оказываются скоррелированными. В результате электроны смещаются с ферми-поверхности. Иногда рассмотренный эффект называют группированием (nesting) соответствующих состояний. В случае одного и двух измерений ферми-поверхность имеет более простую форму и эффект группирования выражен сильнее. Те же рассуждения можно применить и к неустойчивости зарядовой плотности. И действительно, большинство веществ, для которых характерна такая неустойчивость относительно ферми-поверхности, переходит в состояние с волнами зарядовой плотности.

До настоящего времени единственным примером вещества, у которого наблюдаются волны спиновой плотности, когда атомы находятся в основном состоянии, является хром. Причина этого заключена в особом характере зонной структуры хрома.

Если восприимчивость на самом деле не расходится при некотором ненулевом значении волнового вектора, но тем не менее становится очень большой, то можно сказать, что система обладает *антиферромагнитным* обменным усилением. Эксперименты на разбавленных сплавах Sc : Gd показали, что металлический скандий может служить примером материала такого типа [4.20].

Обменное расщепление. Если система ферромагнитна, то $\langle m_{k, q=0} \rangle \Rightarrow (n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow}) \neq 0$, даже если внешнее поле отсутствует. В этом случае гамильтониан (4.81) можно представить

в особенно простом виде, оставляя в нем только диагональные члены

$$\frac{1}{2} n_{k\downarrow} a_{k\uparrow}^{\dagger} a_{k\uparrow} + \frac{1}{2} n_{k\uparrow} a_{k\downarrow}^{\dagger} a_{k\downarrow}. \quad (4.91)$$

Поскольку

$$M = \frac{g\mu_B}{2V} \sum_k (n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow}), \quad (4.92)$$

гамильтониан будет иметь вид

$$\mathcal{H}_0 = E_0 + \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma}, \quad (4.93)$$

где

$$\epsilon_{k\sigma} = \epsilon_k + \frac{NI}{4V} - \frac{IM}{2g\mu_B} \sigma. \quad (4.94)$$

Следовательно, энергетические зоны для электронов со спином вверх и со спином вниз расщепляются пропорционально намагниченности. Это соображение играло основную роль в первоначальной теории ферромагнетизма Стонера. Вообще говоря, такое расщепление возникает из-за различия обменно-корреляционных потенциалов для электронов со спином вверх и спином вниз. С тех пор как модель Стонера была впервые предложена, произошел существенный прогресс в определении этих потенциалов.

В 1951 г. Слэтер [4.21] предложил для аппроксимации обменного взаимодействия потенциал

$$V_x(r) = -6 [(3/8\pi) \rho(r)]^{1/3}. \quad (4.95a)$$

Такая аппроксимация применялась как в атомной физике, так и в физике твердого тела. Физически плотность в степени $1/3$ появляется из-за того, что в приближении Хартри—Фока параллельные спины расталкивают друг друга и находятся на большем расстоянии, чем антипараллельные спины. Поэтому возникают «обменные пустоты» возле каждого данного спина, связанные с недостатком аналогичных спинов. Радиус пустот должен быть таков, что $(3/4) \pi r^3 \rho = 1$. Поскольку потенциал, соответствующий пустотам, пропорционален $1/r$, мы находим, что обменный потенциал пропорционален $\rho^{1/3}$.

В 1965 г. Кон и Шам [4.22] вывели выражение для обменного потенциала другим способом и показали, что он составляет две трети от выражения Слэтера. Это привело к необходимости умножения выражения (4.95a) на соответствующую постоянную α , которую можно определить для каждого атома из требования, чтобы так называемая X_α энергия была равна энергии Хартри—Фока для этого атома. Интересное применение X_α -метода было

продемонстрировано Хэттоксом и др. [4.23]. Они вычислили магнитный момент о. ц. к. ванадия как функцию постоянной решетки. Их результаты показаны на рис. 4.19. Видно, что момент резко падает до нуля, когда постоянная решетки на 20 % превышает истинное наблюдаемое значение. Убывание момента происходит благодаря уширению $3d$ -зоны при уменьшении постоянной решетки. Такой вывод согласуется с тем фактом, что о. ц. к. ванадий, у которого расстояние между атомами ванадия $\sqrt{3}a_0/2 = 2,49 \text{ \AA}$, является немагнитным. С другой стороны, в Au_4V расстояние между атомами ванадия увеличивается до $3,78 \text{ \AA}$, и ванадий имеет момент, равный примерно одному магнетону Бора.

Если применить эти соображения, позволяющие определить α , к магнитным переходным металлам, то обнаруживается, что найденные таким путем магнитные моменты не согласуются с наблюдаемыми. Это и неудивительно, если вспомнить, что мы заменяем нелокальный потенциал (потенциал Хартри—Фока) на локальный потенциал (потенциал Слэтера $\rho^{1/3}$). Более того, это различие означает, что потенциал Слэтера должен по определению включать некоторые корреляции, однако мы не знаем, правильно ли они учтены.

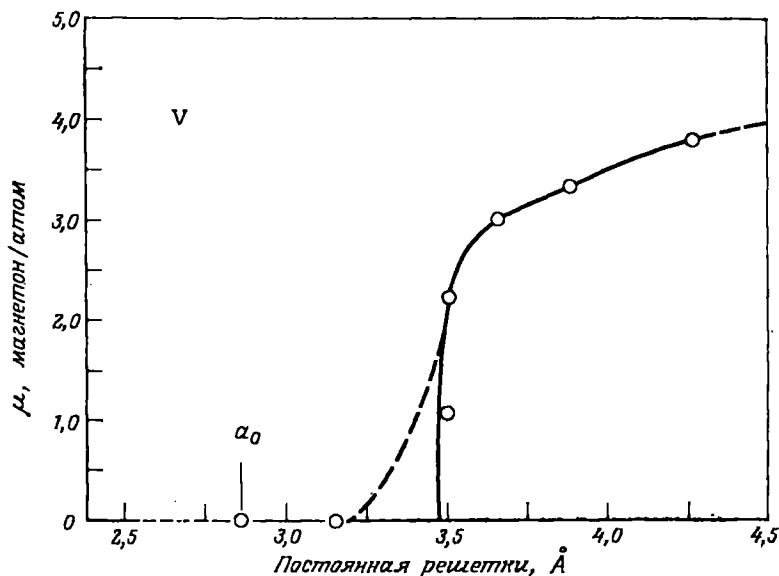


Рис. 4.19. Зависимость вычисленного магнитного момента для металлического ванадия от постоянной решетки a . Две точки для $a = 3,5 \text{ \AA}$ соответствуют двум самосогласованным решениям для разных начальных потенциалов. Два решения возникают из-за наличия двух минимумов в зависимости полной энергии от намагниченности. При $a = 4,25$ и $3,15 \text{ \AA}$ вычисления дают одно значение [4.23].

Произвол, присущий методу X_α , можно устранить, используя формализм «функционала спиновой плотности». Такая процедура практически позволяет нам использовать результаты многочастичных вычислений для однородного электронного газа при нахождении обменного и корреляционного потенциалов в переходных металлах. Этот подход основан на теореме Хоенберга и Кона [4.24], которая утверждает, что энергия основного состояния неоднородного электронного газа есть функционал от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и спиновой плотности $m(\mathbf{r})$. Эффективный потенциал, например, определяется выражением

$$V_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}\{\rho\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4.956)$$

где $v(\mathbf{r})$ — одноэлектронный потенциал, второй член — член Хартри, а $E_{xc}\{\rho\}$ — обменная и корреляционная энергия. Важность этой теоремы состоит в том, что она сводит многочастичную задачу к набору одночастичных задач для одноэлектронных волновых функций $\phi_{h\sigma}(\mathbf{r})$, которые определяют плотность:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \phi_{\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}). \quad (4.96)$$

Приближение *локальной* плотности состоит в замене неизвестного функционала $E_{xc}\{\rho\}$ на $\int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})]$, где $\epsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})]$ — обменный и корреляционный вклад в энергию *однородного* взаимодействующего электронного газа с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Может, конечно, возникнуть вопрос о правомерности использования такого приближения для переходных металлов, где зарядовая плотность быстро изменяется. Однако, поскольку это приближение представляет собой сферическое среднее по обменно-корреляционным дыркам, входящим в $E_{xc}\{\rho\}$, оно оказывается не зависящим от структуры этих дырок.

Метод функционала плотности приводит к системе самосогласованных уравнений Хартри. Было бы очень соблазнительно отождествить собственные значения с эффективными энергиями отдельных частиц. Однако более подробное исследование энергетических зон показывает, что такое отождествление в некоторых случаях неверно. Мощным инструментом исследования электронных состояний в твердом теле стала фотоэмиссия. В этом методе излучение (ультрафиолет или рентгеновские лучи) поглощается в твердом теле, а электроны, возбуждаемые выше вакуумного уровня, вылетают наружу и детектируются. Первоначально детектировались и изучались все испускаемые электроны, однако, после того как стало возможным использовать очень интенсивные синхротронные источники рентгеновского излучения, появилась и возможность разрешения испускаемых электронов по направлениям. Это позволило найти соотношения между энергией и импульсом для электронов в твердом теле. На рис. 4.20 результаты таких

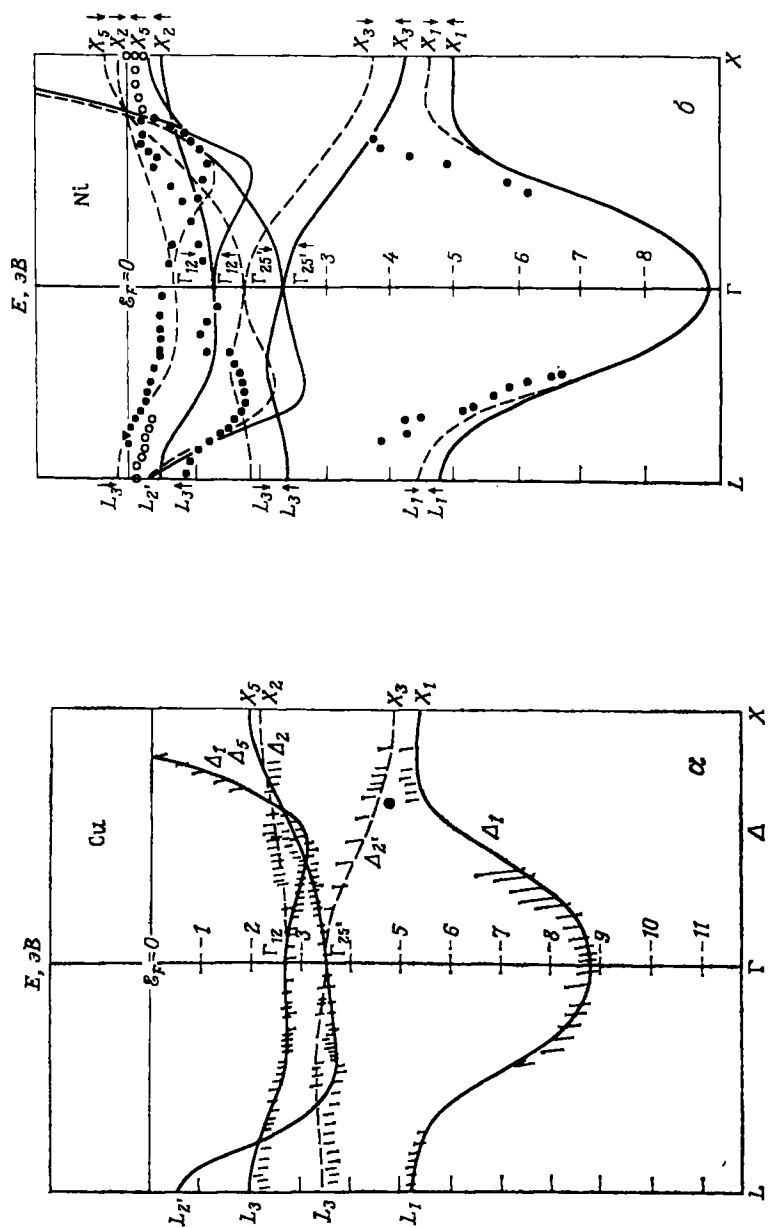


Рис. 4.20. Сравнение данных по угловой зависимости фотомиссии с рассчитанными зонными структурами для меди (а) и никеля (б). Светлые кружки отвечают спинам, направленным вверх, черные — спинам, направленным вниз; треугольники — данные, полученные при исследовании эффекта де Гааза — Ван Альфена.

экспериментов на меди [4.25] сравниваются с вычисленной зонной структурой — согласие замечательное. Сейчас этот метод применяется для определения поляризации электронов, испущенных при фотоэмиссии. Впервые такой эксперимент был проведен Зигманом в Цюрихе. Электроны, испытавшие фотоэмиссию, ускорялись до релятивистских скоростей, после чего рассеивались на золотой фольге. Начальная поляризация сказывается на асимметричном, или моттовском, рассеянии. На рис. 4.20 показаны также результаты измерений для никеля [4.26]. Здесь также имеет место согласие с теорией, но в отличие от случая меди не количественное, а лишь качественное.

Несмотря на то что определение одночастичных энергий сопряжено с трудностями, можно вычислить характеристики основного состояния, например модуль объемного сжатия и магнитный момент. Результаты вычислений очень хорошо согласуются с экспериментом. Это согласие особенно впечатляет, потому что в вычислениях используются только атомные номера и структура кристалла.

Хотя теория Стонера разумно описывает магнитные свойства при $T = 0$, она терпит крах при попытке применить ее при конечных температурах. Температура входит в выражение для восприимчивости (4.90) только в аргумент функций Ферми. Температуру Кюри можно вычислить, обращаясь к соотношению

$$M = \frac{g\mu_B}{2V} \sum_k (f_{k\uparrow} - f_{k\downarrow}), \quad (4.97)$$

где $f_{k\sigma}$ — функция Ферми с $\epsilon_{k\sigma} = \epsilon_k + NI/4V - (IM/2g\mu_B)\sigma$. Поскольку при T_c величина M очень мала, функции Ферми можно разложить около $M = 0$. Тогда уравнение для T_c будет иметь вид

$$I \int d\epsilon \frac{\partial f(T_c)}{\partial \epsilon} \mathcal{D}(\epsilon) + 1 = 0. \quad (4.98)$$

Беря значения I , которые дают правильные значения моментов при $T = 0$ для Fe, Co и Ni, получаем из (4.98) температуры T_c , примерно в пять раз превышающие наблюдаемые.

Проблема, возникающая при использовании модели Стонера, состоит в том, что введение направления «вверх» и «вниз» для спинов нарушает симметрию относительно поворотов. Следовательно, при отличной от нуля температуре как *направление* эффективного поля, возникающего за счет электрон-электронного взаимодействия, так и его величина будут меняться от места к месту (рис. 4.21). Независимые вычисления Хаббарда [4.27] и Хейне с сотр. [4.28] показали, что энергия зависит от таких локальных изменений направления намагниченности значительно меньше, чем от изменений *величины* намагниченности. Таким об-

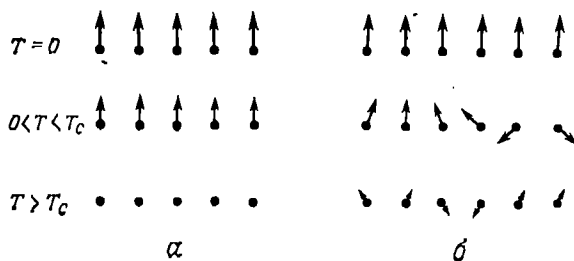


Рис. 4.21. Схематическое изображение обменных полей для электронов в модели Стонера (а) и для более правдоподобной ситуации (б).

разом, обменная константа жесткости A меньше параметра Стонера I , однако пока не ясно, как связать это обстоятельство с термодинамическими свойствами.

4.2.3. МОДЕЛЬ ХАББАРДА

Описанная выше одноэлектронная модель Стонера может с успехом применяться для систем с достаточно широкими зонами. Когда зоны сужаются, более существенную роль начинают играть внутриатомные корреляции. В таком случае удобнее работать в представлении Ваннье, которое отражает атомный аспект задачи. В представлении Ваннье одноэлектронные члены имеют вид

$$\sum_{\alpha\alpha'\sigma} t_{\alpha\alpha'} a_{\alpha'}^\dagger a_{\alpha\sigma}, \quad (4.99)$$

где величина

$$t_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_{\alpha'})] \quad (4.100)$$

описывает перескоки электронов из узлов α в узлы α' . Члены, описывающие взаимодействие, даются формулой (2.79). Поскольку мы имеем дело с почти свободными электронами, предположим, что из-за экранирования взаимодействие имеет место только в одном узле. Если невырожденная орбиталь $\varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ отвечает одному такому узлу, то взаимодействие можно представить в форме

$$\sum_{\alpha,\sigma} U_0 n_{\alpha,\sigma} n_{\alpha,-\sigma}, \quad (4.101)$$

где

$$U_0 = \langle 00 | V | 00 \rangle = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \times \\ \times \varphi_0(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha) V \varphi_0(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\alpha) \varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha). \quad (4.102)$$

Вследствие экранирования, которое можно рассматривать как эффекты s — d -корреляций, величина U_0 будет порядка 2 эВ.

Выражения (4.99) и (4.101) образуют гамильтониан Хаббарда, который имеет такой же физический смысл, как и гамильтониан в модели Стонера. Фактически в приближении эффективного поля из него следует такое же выражение (4.87) для восприимчивости с заменой I на U_0 . Хаббард [4.29] исследовал влияние корреляций в рамках такой модели. В частности, он нашел, что при сильной корреляции электронный уровень расщепляется на два подуровня, удаленных друг от друга на расстояние U_0 . Такие корреляционные эффекты играют существенную роль для оксидов переходных металлов, например NiO или CoO.

Чтобы понять, как будут изменяться магнитные свойства в ряду переходных металлов, нужно обобщить рассмотренную выше модель, включив в нее орбитальное вырождение. Очевидно, что при этом возникает множество кулоновских и обменных интегралов. Первое упрощение состоит в учете не более двух орбиталей. Кроме того, предполагается, что все недиагональные кулоновские и обменные интегралы одинаковы:

$$\left. \begin{aligned} \langle mm' | V | mm' \rangle &= U \\ \langle mm' | V | m'm \rangle &= J \end{aligned} \right\} m' \neq m. \quad (4.103)$$

Обменный интеграл J меньше, чем U , и имеет величину порядка 0,5 эВ. Будем также предполагать, что все диагональные интегралы равны. Если потребовать, чтобы для нашего модельного гамильтониана, как и для исходного, имела место инвариантность относительно поворотов, то получим, что диагональный интеграл связан с недиагональными интегралами соотношением

$$\langle mm | V | mm \rangle = U + J. \quad (4.104)$$

В результате обобщенный гамильтониан Хаббарда будет иметь вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \frac{1}{2}(U + J) \sum_{\alpha, m, \sigma} n_{\alpha m \sigma} n_{\alpha m, -\sigma} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, m, m', \sigma} (1 - \delta_{mm'}) [U n_{\alpha m \sigma} n_{\alpha m', -\sigma} + (U - J) n_{\alpha m \sigma} n_{\alpha m' \sigma} - \\ & - J a_{\alpha m \sigma}^{\dagger} a_{\alpha m, -\sigma} a_{\alpha m', -\sigma}^{\dagger} a_{\alpha m' \sigma}]. \end{aligned} \quad (4.105)$$

Воспользовавшись спинным представлением [см. (2.85) и (2.87)], можно записать последний член в виде

$$\left(U - \frac{1}{2} J \right) \sum_{\alpha, m < m', \sigma, \sigma'} n_{\alpha m \sigma} n_{\alpha m' \sigma'} - 2J \sum_{\alpha, m < m'} S_{\alpha m} \cdot S_{\alpha m'}, \quad (4.106)$$

явно учитывающем правило Хунда для обменного взаимодействия. Рассмотрим теперь, как такое обменное взаимодействие изменяет

обобщенную восприимчивость. Как и при выводе выражения (4.87), воспользуемся приближением Хартри—Фока. Запишем

$$n_{am\sigma} = \langle n_{am\sigma} \rangle + (n_{am\sigma} - \langle n_{am\sigma} \rangle) \quad (4.107)$$

и предположим, что член в круглых скобках мал. Тогда

$$n_{am\sigma} \cdot n_{am'\sigma'} = \langle n_{am\sigma} \rangle n_{am'\sigma'} + \langle n_{am'\sigma'} \rangle n_{am\sigma} - \langle n_{am\sigma} \rangle \langle n_{am'\sigma'} \rangle, \quad (4.108)$$

и гамильтониан Хартри—Фока принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{HF}} = & \sum_{\alpha, \alpha', m, \sigma} t_{\alpha\alpha'} a_{am\sigma}^\dagger a_{\alpha'm\sigma} + (U + J) \sum_{\alpha, m\sigma} \langle n_{am\sigma} \rangle n_{am, -\sigma} + \\ & + U \sum_{\alpha, m \leq m', \sigma} (\langle n_{am\sigma} \rangle n_{\alpha, m', -\sigma} + \langle n_{\alpha, m', -\sigma} \rangle n_{am\sigma}) + \\ & + (U - J) \sum_{\alpha, m \leq m', \sigma} (\langle n_{am\sigma} \rangle n_{am'\sigma} + \langle n_{am'\sigma} \rangle n_{am\sigma}). \end{aligned} \quad (4.109)$$

Магнитный момент, приходящийся на один ион, есть

$$m_\alpha = -\frac{g\mu_B}{2} \sum_m (\langle n_{am\uparrow} \rangle - \langle n_{am\downarrow} \rangle). \quad (4.110)$$

Если среднее число электронов на один ион равно n , то

$$n = \sum_m (\langle n_{am\uparrow} \rangle + \langle n_{am\downarrow} \rangle). \quad (4.111)$$

Если мы имеем дело с переходным металлом, для которого $m = 1, \dots, 5$, то

$$\begin{aligned} \langle n_{am\uparrow} \rangle &= \frac{1}{10} \left(n - \frac{2m_\alpha}{g\mu_B} \right), \\ \langle n_{am\downarrow} \rangle &= \frac{1}{10} \left(n + \frac{2m_\alpha}{g\mu_B} \right) \end{aligned} \quad (4.112)$$

и гамильтониан Хартри—Фока принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{HF}} = & \sum_{\alpha, \alpha', m\sigma} t_{\alpha\alpha'} a_{am\sigma}^\dagger a_{\alpha'm\sigma} + \frac{1}{10} N (9U - 3J) n^2 + \\ & + \frac{U + 5J}{g\mu_B} \sum_{\alpha, m} m_\alpha (n_{\alpha, m\uparrow} - n_{\alpha, m\downarrow}). \end{aligned} \quad (4.113)$$

В присутствии внешнего поля $H \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{z}}$ возникает зеемановское взаимодействие вида

$$\mathcal{H}_Z = \frac{g\mu_B H}{2} \sum_{\alpha, m} (n_{am\uparrow} - n_{am\downarrow}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha). \quad (4.114)$$

Если мы предположим, что индуцированные моменты изменяются в пространстве так же, как и внешнее приложенное поле, т. е.

$$m_{\alpha} = m \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}),$$

то, сравнивая последний член в (4.113) с выражением (4.114), найдем, что эффект взаимодействия можно описать как эффективное внешнее поле

$$H(\mathbf{r})_{\text{ef}} = \frac{2m}{g\mu_B} (U + 5J) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (4.115)$$

Совершая преобразование Фурье полного эффективного поля и используя соотношение

$$M(\mathbf{q}) = \chi_0(\mathbf{q}) H(\mathbf{q})_{\text{ef}}, \quad (4.116)$$

где $\chi_0(\mathbf{q})$ — восприимчивость невзаимодействующей системы электронов, находим для восприимчивости в модели Хаббарда следующее выражение:

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - \frac{2(U + 5J)}{g^2 \mu_B^2} \chi_0(\mathbf{q})}. \quad (4.117)$$

Выражение для восприимчивости имеет такой же вид, как и для восприимчивости Стонера с эффективным параметром Стонера $I_{\text{eff}} = U + 5J$, который равен примерно 0,9 эВ. Соответственно критерий Стонера имеет вид: $I_{\text{eff}} \mathcal{D}(e_F) > 1$. Таким образом, внутриатомное обменное взаимодействие способствует возникновению ферромагнетизма, хотя можно полагать, что и здесь корреляционные эффекты существенны. Имеется много работ по учету эффекта корреляции в модели Хаббарда, но их изложение выходит за рамки настоящей книги. Общий результат учета корреляций сводится к сужению области параметров, в пределах которой может возникать ферромагнетизм или антиферромагнетизм.

Глава 5

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ

Обратимся теперь к отклику магнитной системы на переменное поле. При этом мы ограничимся рассмотрением систем, в которых взаимодействие между составными частями не настолько велико, чтобы могла возникнуть спонтанная намагниченность. Изучение частотного отклика таких систем фактически представляет собой изучение парамагнитного резонанса и релаксационных явлений. Это, несомненно, обширная тема, и у нас нет возможности останавливаться на ней слишком подробно. Однако мы обсудим некоторые основные идеи в рамках теории обобщенной восприимчивости.

5.1. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ

Начнем с рассмотрения системы тождественных локализованных невзаимодействующих спинов, описываемых гамильтонианом $\mathcal{H}_0$. В разд. 3.1 мы нашли, что в однородном статическом поле $H_0 \hat{z}$ в такой системе возникает намагниченность, которую мы обозначим $M_0 \hat{z}$. Приложим теперь дополнительно зависящее от времени поле $H_1 \cos \omega t$ и исследуем отклик системы на это поле.

Поскольку в рассматриваемой системе нет взаимодействия, а приложенные поля однородны, мы не будем интересоваться пространственной зависимостью изучаемых величин. Поэтому намагниченность можно представить в виде

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \text{Tr} \{ \rho \mathcal{M} \}. \quad (5.1)$$

В это выражение в отличие от выражения (1.49) входит объем, что связано с нашим определением зависящего от координат оператора (1.48). Так как зеемановский гамильтониан зависит от времени, матрица плотности, а следовательно, и намагниченность также будут зависеть от времени. Дифференцируя выражение (5.1) по времени и используя уравнение (1.47), из которого следует, что $d\rho/dt = 0$, получаем

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{i}{\hbar V} \text{Tr} \{ \rho [\mathcal{M}, \mathcal{H}] \}. \quad (5.2)$$

Примем, что гамильтониан содержит кроме части, коммутирующей с $\mathcal{M}$, зеемановскую часть

$$\mathcal{H}_z = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{H}; \quad (5.3)$$

тогда уравнение (5.2) примет вид

$$\boxed{\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}}, \quad (5.4)$$

где $\gamma\hbar = g\mu_B$. Знак минус обусловлен тем, что мы имеем дело только с электронами, для которых гироманнитное отношение отрицательно.

Если переменное поле $\mathbf{H}_1(t) = \mathbf{H}_1 \cos \omega t$ приложено вдоль оси z , то в соответствии с (5.4) не возникает момента сил, отклоняющего намагниченность $M_0 \hat{z}$ от равновесного значения. Поэтому отклик на такое поле равен нулю. При этом возникает любопытная ситуация. Если частота ω стремится к нулю, то из уравнения (5.4) видно, что отклик на такое статическое поле отсутствует. Но в гл. 3 мы видели, что существует отклик намагниченности на статическое поле, причем результирующая намагниченность описывается законом Кюри. Разрешение этого парадокса заключается в следующем: в гл. 3 мы предположили, что система спинов все время находится в равновесии. Это фактически означает, что имеется взаимодействие между отдельными спинами и их окружением, позволяющее достигнуть равновесия. Время, за которое достигается такое равновесие, несущественно в статическом случае, поскольку мы можем держать поле включенным до тех пор, пока равновесие не установится. Однако в динамическом случае такое предположение несправедливо, поскольку нас может интересовать отклик на частоту, значительно превышающую частоту релаксации. Фактически именно такая ситуация и имеет место в эксперименте. На самом деле в динамическом случае мы должны найти неравновесную матрицу плотности. Позже мы увидим, что отклик в направлении z можно получить, только вводя релаксационный механизм.

Рассмотрим теперь систему, находящуюся в равновесии во внешнем постоянном поле H_0 . Исследуем отклик на переменное во времени поперечное поле $\mathbf{H}_1$; в частности, положим $\mathbf{H}_1 = H_1 \hat{x}$. Если намагниченность представить в виде

$$\mathbf{M} = m_x \hat{x} + m_y \hat{y} + (M_0 - m_z) \hat{z}, \quad (5.5)$$

то уравнение (5.4) запишется в компонентах следующим образом:

$$\frac{dm_x}{dt} = -\gamma H_0 m_y, \quad (5.6a)$$

$$\frac{dm_y}{dt} = -\gamma H_1(t) (M_0 - m_z) + \gamma H_0 m_x, \quad (5.6b)$$

$$\frac{dm_z}{dt} = -\gamma H_1(t) m_y. \quad (5.6в)$$

Эти уравнения нелинейны. Поэтому магнитная система обнаруживает ряд интересных свойств, например спиновое эхо. Мы вернемся к этому вопросу позже, а пока линеаризуем уравнения (5.6), пренебрегая членами, квадратичными по H_1 или по компонентам $\mathbf{m}$. В результате получаем

$$\frac{dm_x}{dt} = -\omega_0 m_y, \quad (5.7a)$$

$$\frac{dm_y}{dt} = -\gamma H_1(t) M_0 + \omega_0 m_x, \quad (5.7b)$$

$$\frac{dm_z}{dt} = 0, \quad (5.7b)$$

где $\omega_0 \equiv \gamma H_0$.

Из уравнения (5.7b) видно, что m_z — постоянная величина. Поскольку $[\mathcal{M} \cdot \mathcal{M}, \mathcal{M} \cdot \mathbf{H}] = 0$, это означает, что величина намагниченности сохраняется. Таким образом, зная m_x и m_y , можно получить значение m_z из условия

$$\mathcal{M} \cdot \mathcal{M} = M_0^2. \quad (5.8)$$

Компоненты m_x и m_y можно определить из уравнения (5.7a) и (5.7b). Дифференцируя (5.7a) по времени и используя (5.7b), получаем уравнение для m_x :

$$\frac{d^2 m_x}{dt^2} + \omega_0^2 m_x = \gamma H_1 \omega_0 M_0 \cos \omega t. \quad (5.9)$$

Чтобы найти восприимчивость, нам нужно решить это дифференциальное уравнение. Мы можем записать его в общем виде

$$\mathcal{L} m_x(t) = F(t), \quad (5.10)$$

где $\mathcal{L}$ — дифференциальный оператор, в данном случае $d^2/dt^2 + \omega_0^2$. Решение уравнения (5.10) символически можно представить как

$$m_x(t) = \mathcal{L}^{-1} F(t), \quad (5.11)$$

где $\mathcal{L}^{-1}$ — оператор, обратный $\mathcal{L}$ (при условии, что он существует). Обычно последнее выражение записывают в виде

$$m_x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L}^{-1} F(t') \delta(t-t') dt' = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(t, t') F(t') dt', \quad (5.12)$$

где $\mathcal{G}(t, t')$ — функция Грина дифференциального оператора $\mathcal{L}$, определяемая как результат действия $\mathcal{L}^{-1}$ на δ -функцию.

Из уравнения (5.12) легко вывести очень важное соотношение между гриновской функцией и восприимчивостью. Произведя преобразование Фурье, получим

$$m_x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(t, t') F(t') e^{i\omega t} dt'. \quad (5.13)$$

Можно показать, что для стационарной системы функция Грина зависит только от разности $t - t'$. Введем множитель $e^{-i\omega t'} e^{i\omega t'}$ в (5.13); тогда имеем

$$m_x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(t - t') e^{i\omega(t-t')} F(t') e^{i\omega t'} dt'. \quad (5.14)$$

Заменяя интегрирование по t интегрированием по $\tau \equiv t - t'$ и используя наше определение восприимчивости (1.58), находим

$$\chi_{xx}(\omega) = \gamma M_0 \omega_0 \mathcal{G}(\omega). \quad (5.15)$$

Множитель $\gamma M_0 \omega_0$ обусловлен тем, что вынуждающая сила отличается от приложенного поля. Мы пришли к важному результату, состоящему в том, что фурье-образ гриновской функции в сущности есть не что иное, как зависящая от частоты восприимчивость.

Заметим, что если в это уравнение подставить так называемую двухвременную функцию Грина (см. разд. 1.3.2), то мы сразу получаем с точностью до множителя выражение (5.15). Это и не удивительно, так как обе функции Грина представляют линейный отклик на зависящее от времени магнитное поле.

Перейдем теперь к вычислению функции Грина. Это легко сделать, используя интегральное представление δ -функции:

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t-t')} d\omega.$$

Таким образом,

$$\mathcal{G}(t - t') = \mathcal{L}^{-1} \delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega(t-t')}}{-\omega^2 + \omega_0^2} d\omega. \quad (5.16)$$

Чтобы придать определенный смысл написанному интегралу, необходимо установить правило обхода особой точки при $\omega = \omega_0$. Для этого воспользуемся условием причинности и потребуем, чтобы выполнялось условие $\mathcal{G}(t - t') = 0$ при $t < t'$. Тогда интеграл (5.16) можно вычислить. В результате имеем

$$\mathcal{G}(t - t') = \frac{\sin \omega_0(t - t')}{\omega_0} \theta(t - t'), \quad (5.17)$$

где функция $\theta(t - t')$ равна нулю при $t < t'$ и единице при $t > t'$. Производя преобразование Фурье выражения (5.17) и умножая результат на $\gamma M_0 \omega_0$, окончательно получаем

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{\gamma M_0 \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} + i \frac{\pi \gamma M_0}{2} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \quad (5.18)$$

Интересно отметить, что вещественная часть этого выражения для восприимчивости является *частным* решением уравнения (5.9), тогда как мнимая часть, обеспечивающая выполнение причинности, есть решение соответствующего однородного уравнения. Легко показать, что (5.18) удовлетворяет соотношениям Крамерса—Кронинга (1.64) и (1.65).

Мощность, поглощаемая магнитной системой от источника переменного поля, определяется выражением

$$P = -\overline{\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{H}_1(t)}{dt}}, \quad (5.19)$$

где черта означает усреднение по времени. Из уравнения (1.55) имеем

$$M_x(t) = H_1 [\chi'_{xx}(\omega) \cos \omega t + \chi''_{xx}(\omega) \sin \omega t], \quad (5.20)$$

так что (5.19) принимает вид

$$P = \frac{1}{2} \omega H_1^2 \chi''_{xx}(\omega). \quad (5.21)$$

Из выражения (5.18) видно, что в рассматриваемой нами не-взаимодействующей магнитной системе энергия поглощается только на частоте $\omega_0 = \gamma H_0$. Более того, отклик на этой частоте обращается в бесконечность. В действительности взаимодействия внутри системы обеспечивают конечность отклика и размывают область поглощения по некоторому интервалу частот. Теперь мы займемся определением отклика в этом случае.

Полюсы в выражении для отклика определяют спектр возбуждений в системе. Вещественная часть полюса дает частоту возбуждения, а мнимая часть определяет его затухание. Если полюсы удалены от вещественной оси, то понятие возбуждения становится менее определенным. Поскольку мы здесь имеем дело с не-взаимодействующими локализованными моментами, положение полюсов не зависит от волнового вектора. Таким образом, спектр возбуждений имеет вид, показанный на рис. 5.1.

5.1.1. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Если намагниченность достигает неравновесного значения под влиянием заданного внешнего поля, а затем поле внезапно отключается, то намагниченность начинает релаксировать обратно к своему равновесному значению. Процесс релаксации зависит от природы взаимодействий в системе. Однако если предположить, что эта релаксация независимо от ее происхождения имеет экспоненциальный вид, то мы можем феноменологически получить вы-

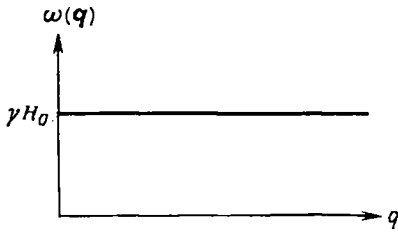


Рис. 5.1. Спектр возбуждений системы невзаимодействующих спинов.

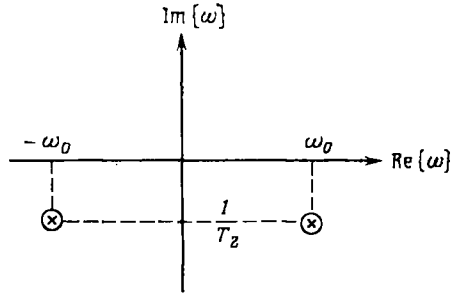


Рис. 5.2. Положение полюсов для мнимой части восприимчивости.

ражение для отклика. В общем случае продольная и поперечная составляющие намагниченности могут релаксировать с различной скоростью. Уравнения движения, называемые *уравнениями Блоха*, имеют вид [5.1]

$$\frac{dm_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z - \frac{m_z}{T_1}, \quad (5.22a)$$

$$\frac{dm_{x,y}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_{x,y} - \frac{m_{x,y}}{T_2}. \quad (5.22b)$$

Если мы снова предположим, что внешнее поле имеет вид: $\mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos \omega t \cdot \hat{\mathbf{x}}$, то линеаризованное уравнение для m_x запишется следующим образом:

$$\frac{d^2 m_x}{dt^2} + \frac{2}{T_2} \frac{dm_x}{dt} + \left(\omega_0^2 + \frac{1}{T_2^2} \right) m_x = \gamma H_1 \omega_0 M_0 \cos \omega t. \quad (5.23)$$

Предполагая, что m_y релаксирует к нулю, мы тем самым учтем требование причинности, поскольку полюсы в функции Грина, аналогичной (5.16), теперь смещаются от вещественной оси, как показано на рис. 5.2. Функция Грина имеет вид

$$\mathcal{G}(t-t') = \frac{\sin \omega_0 (t-t')}{\omega_0} e^{-(t-t')/T_2} \theta(t-t'). \quad (5.24)$$

После преобразования Фурье получаем

$$\chi_{xx}(\omega) = \chi'_{xx}(\omega) + i\chi''_{xx}(\omega), \quad (5.25)$$

где

$$\chi'_{xx}(\omega) = \frac{1}{2} \gamma M_0 \left[\frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} + \frac{\omega + \omega_0}{(\omega_0 + \omega)^2 + (1/T_2)^2} \right], \quad (5.26)$$

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{\gamma M_0}{2T_2} \left[\frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} + \frac{1}{(\omega_0 + \omega)^2 + (1/T_2)^2} \right]. \quad (5.27)$$

При очень малых $1/T_2$ кривые, описываемые выражением (5.27), становятся выше и уже, сохраняя при этом свою площадь. Таким образом, в пределе $1/T_2 \rightarrow 0$ эти функции можно рассматривать как δ -функции, т. е.

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = \pi \delta(x), \quad (5.28)$$

а выражения (5.26) и (5.27) сводятся к нашему прежнему результату (5.18). Вещественная и мнимая части восприимчивости показаны на рис. 5.3.

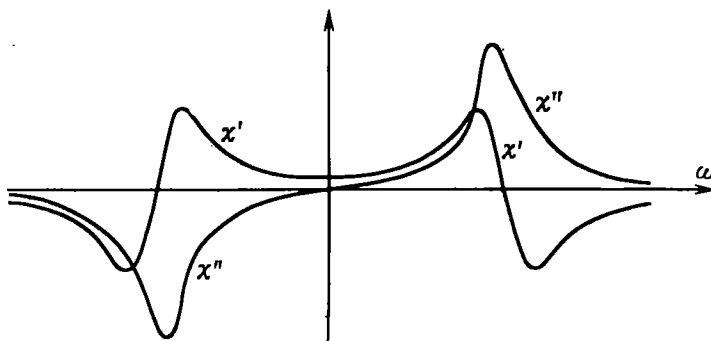


Рис. 5.3. Графики вещественной и мнимой частей восприимчивости $\chi_{xx}(\omega)$.

Следует иметь в виду, что до сих пор мы имели дело с откликом на линейно поляризованное внешнее поле. В некоторых экспериментах используется поле с круговой поляризацией. В таких случаях отклик содержит и другие компоненты восприимчивости. Рассмотрим поле, поляризованное по кругу:

$$\mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos(\omega t) \hat{\mathbf{x}} + H_1 \sin(\omega t) \hat{\mathbf{y}}.$$

Как видно из (1.50), отклик на такое поле в направлениях x и y можно записать как

$$m_x(t) = H_1 [(\chi'_{xx} - \chi''_{xy}) \cos \omega t + (\chi''_{xx} + \chi'_{xy}) \sin \omega t],$$

$$m_y(t) = H_1 [(\chi'_{yx} - \chi''_{yy}) \cos \omega t + (\chi''_{yx} + \chi'_{yy}) \sin \omega t].$$

Решение уравнения (5.22) для m_y приводит к следующему результату:

$$\chi'_{yx}(\omega) = -\frac{\gamma M_0}{2T_2} \left[\frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \right],$$

$$\chi''_{yx}(\omega) = \frac{\gamma M_0}{2} \left[\frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} - \frac{\omega_0 + \omega}{(\omega + \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \right].$$

Если поле приложено вдоль оси y , то уравнение для m_y будет идентично уравнению (5.23). Таким образом, $\chi_{yy} = \chi_{xx}$. Од-

нако $\chi_{xy} = -\chi_{yx}$. Сопоставляя эти результаты, находим, что вращательная компонента $m_+ = m_x + im_y$ имеет вид

$$m_+(t) = (\chi'_+ + i\chi''_+) H_1 e^{i\omega t},$$

где, например, для χ''_+ имеем

$$\chi''_+(\omega) = -\frac{\gamma M_0}{T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2} \equiv -\pi \gamma M_0 f_L(\omega). \quad (5.29)$$

Кривая $f_L(\omega)$, определяемая выражением (5.29), представляет собой обычную кривую Лоренца. Такая форма линии отражает время жизни квантовых состояний, участвующих в переходе, в данном случае зеемановских уровней, определяющих форму линии. Однако экспериментально получаемая форма линии поглощения больше похожа на *функцию Гаусса*

$$f_G(\omega) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} e^{-(\omega - \omega_0)^2 / 2\Delta^2}, \quad (5.30)$$

где Δ характеризует ширину гауссовского распределения. Такая форма кривой появляется в результате *неоднородного уширения*. В общем случае кривая поглощения может иметь произвольную форму $f(\omega)$, которая позволяет многое сказать о динамике магнитной системы.

5.1.2. ФОРМА РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ

Имеются два плодотворных подхода к изучению формы линии магнитного резонанса. Один из них — метод моментов, успешно использованный Ван-Флеком [5.2]. Другой способ, который можно назвать *методом функции релаксации*, был развит Кубо и Томи-той [5.3].

Метод моментов. Если форма резонансной кривой описывается нормированной функцией $f(\omega)$ с центром в ω_0 , то n -й момент относительно ω_0 определяется как

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega. \quad (5.31)$$

Если функция $f(\omega)$ симметрична относительно ω_0 , то удобно ввести функцию $F(\Omega) = f(\omega_0 + \Omega)$. Выраженный через эту функцию n -й момент равен

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega^n F(\Omega) d\Omega. \quad (5.32)$$

Если обозначить фурье-образ $F(\Omega)$ через $\Gamma(t)$, то

$$\Gamma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Omega) e^{-i\Omega t} d\Omega = 2 \int_0^{\infty} F(\Omega) \cos(\Omega t) d\Omega, \quad (5.33)$$

а $2n$ -й момент можно записать в виде

$$M_{2n} = (-1)^n \frac{d^{2n} \Gamma(t)}{dt^{2n}} \Big|_{t=0}. \quad (5.34)$$

Чтобы получить точное выражение для $2n$ -го момента, предположим, что ширина области поглощения при ω_0 намного меньше ω_0 . В этом приближении мы можем заменить функцию $f(\omega)$, описывающую форму линии, на $\chi''(\omega)/\omega$. Примем также высокотемпературное приближение, задаваемое условием $g_{\text{в}} H \ll k_B T$. В этом приближении корреляционная функция, определенная нами в разд. 1.3.1, примет вид [5.4]

$$\langle \mathcal{M}_x(t) \mathcal{M}_x \rangle \rightarrow \frac{\text{Tr} \{ \mathcal{M}_x(t) \mathcal{M}_x \}}{\text{Tr} \{ 1 \}} \equiv G(t). \quad (5.35)$$

При этих условиях флуктуационно-диссипационная теорема (1.87) сводится к

$$\langle \mathcal{M}_x(t) \mathcal{M}_x \rangle = \frac{k_B T V}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (5.36)$$

Таким образом, учитывая смысл функции $f(\omega)$, приходим к выражению

$$G(t) = C \int_0^{\infty} f(\omega) \cos \omega t d\omega, \quad (5.37)$$

где C — коэффициент пропорциональности. Это выражение можно представить в виде

$$G(t) = C \int_{-\omega_0}^{\infty} d\Omega F(\Omega) \cos(\omega_0 + \Omega)t. \quad (5.38)$$

Если $F(\Omega)$ обращается в нуль, когда Ω достигает значения $-\omega_0$, то нижний предел интегрирования можно устремить к $-\infty$. Тогда

$$G(t) = \left[2C \int_0^{\infty} d\Omega F(\Omega) \cos \Omega t \right] \cos \omega_0 t = G_1(t) \cos \omega_0 t. \quad (5.39)$$

Таким образом,

$$M_{2n} = \frac{(-1)^n}{G_1(0)} \frac{d^{2n} G_1(t)}{dt^{2n}} \Big|_{t=0}. \quad (5.40)$$

Дифференцируя выражения (5.35) и (5.39), получаем точные выражения для второго и четвертого моментов

$$M_2 = - \frac{\text{Tr} \{ [\mathcal{H}, \mathcal{M}_x]^2 \}}{\hbar^2 \text{Tr} \{ \mathcal{M}_x^2 \}} - \omega_0^2, \quad (5.41)$$

$$M_4 = \frac{\text{Tr} \{ [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathcal{M}_x]^2] \}}{\hbar^4 \text{Tr} \{ \mathcal{M}_x^2 \}} - 6\omega_0^2 M_2 - \omega_0^4. \quad (5.42)$$

Рассмотрим теперь, какой вид будут иметь эти моменты для распределений Лоренца и Гаусса. Исследуем сначала нормированную гауссовскую функцию, задаваемую выражением (5.30). Из определения (5.31) находим

$$M_2 = \Delta^2 \text{ и } M_4 = 3\Delta^4. \quad (5.43)$$

Для полуширины $\Delta\omega$, как видно из определения $f_G(\omega_0 + \Delta\omega) = (1/2) f_G(\omega_0)$, имеем

$$\Delta\omega = \sqrt{2 \ln 2} \Delta = 1,18\Delta. \quad (5.44)$$

Таким образом, квадратный корень из второго момента в хорошем приближении определяет ширину гауссовской линии.

Рассмотрим теперь нормированную функцию Лоренца

$$f_L(\omega) = \frac{1}{\pi T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2}. \quad (5.45)$$

Для этой функции интегралы для второго и высших моментов расходятся. Поэтому их нужно обрезать при $|\omega - \omega_0| = \omega_m$. В результате моменты принимают вид

$$M_2 = 2\omega_m/\pi T_2 \text{ и } M_4 = 2\omega_m^3/3\pi T_2. \quad (5.46)$$

Отметим, что

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \begin{cases} 3 & \text{для гауссовской функции,} \\ \pi\omega_m T_2/6 & \text{для лоренцевской функции.} \end{cases} \quad (5.47)$$

В том случае, если мы, вычислив это отношение для какого-нибудь релаксационного процесса, получим очень большой результат, то можно считать, что кривая имеет лоренцевскую форму, если же результат окажется близким к 3, то форма скорее гауссовская.

Ван-Флек рассмотрел задачу о релаксации в системе магнитных моментов, помещенных во внешнее магнитное поле и испытывающих слабое диполь-дипольное взаимодействие (2.50) и обменное взаимодействие (2.89). Такая система описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{ex}}. \quad (5.48)$$

Отметим, что последние три члена в гамильтониане (2.50) имеют отличные от нуля матричные элементы переходов с изменением

полного магнитного квантового числа на ± 1 и ± 2 . Эти члены обуславливают переходы, которые отстоят от главного резонанса на величину, кратную $g\mu_B H_0$, и представляют собой боковые линии вблизи главной зеемановской линии при $g\mu_B H_0$. До тех пор пока боковые линии не перекрываются с главной линией, можно пренебречь последними тремя членами в гамильтониане (2.50), если мы интересуемся только главной линией. Усеченный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}'_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{ex}}, \quad (5.49)$$

где

$$\mathcal{H}'_{\text{dip}} = g^2 \mu_B^2 \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} \left[-\frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3} S_i^z S_j^z + \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{4 r_{ij}^3} \times \right. \\ \left. \times (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right]. \quad (5.50)$$

Поскольку $\mathcal{M}_x = -g\mu_B \sum_i S_i^x$ и $\mathcal{H}_z = g\mu_B H \sum_i S_i^z$, находим

$$[\mathcal{H}_z, \mathcal{M}_x] = i\hbar\omega_0 \mathcal{M}_y. \quad (5.51)$$

Легко показать также, что $[\mathcal{H}_{\text{ex}}, \mathcal{M}_x] = 0$. Следовательно, второй момент сводится к

$$M_2 = -\frac{\text{Tr} \{ [\mathcal{H}'_{\text{dip}}, \mathcal{M}_x]^2 \}}{\hbar^2 \text{Tr} \{ \mathcal{M}_x^2 \}}. \quad (5.52)$$

Для вычисления следа Ван-Флек воспользовался тем, что он не зависит от выбора базиса. Следовательно, хотя в действительности мы имеем дело с системой многих частиц, можно использовать базис, состоящий из произведений индивидуальных спиновых состояний $|M_{S_1}, M_{S_2}, \dots\rangle$. Тогда мы легко можем вычислить след. В результате имеем

$$M_2 = \frac{3}{4} \frac{g^4 \mu_B^4}{\hbar^2} S(S+1) \sum_i \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}. \quad (5.53)$$

Если образец состоит из беспорядочно ориентированных кристаллитов, то зависящая от угла часть в выражении (5.53) после усреднения становится равной 4/5. Далее, если моменты находятся в каждом узле простой кубической решетки с постоянной решетки a , то

$$\sum_i \frac{1}{r_{ij}^6} = \frac{8,32}{a^6}, \text{ и } M_2 = \frac{5\mu^4 S(S+1)}{\hbar^2 a^6}.$$

Для ядерных моментов, удаленных друг от друга на расстояние, скажем $3 \text{ \AA}$, соответствующая ширина линии $\Delta H = \sqrt{M_2}/\gamma_N$ равна приблизительно 6 Гс. Это довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными по ядерному магнитному резо-

нансу. Для *электронных* моментов, однако, ширина линии составляет примерно 5 кГц. Это — огромное число. Но когда электронные моменты отстоят друг от друга на $3 \text{ \AA}$, становится весьма существенным обменное взаимодействие, и второй момент, на который не влияют обменные эффекты, не достаточен для описания такой системы.

Для изучения обменных эффектов Ван-Флек вычислил также и четвертый момент. Он нашел, что, когда обменное взаимодей-

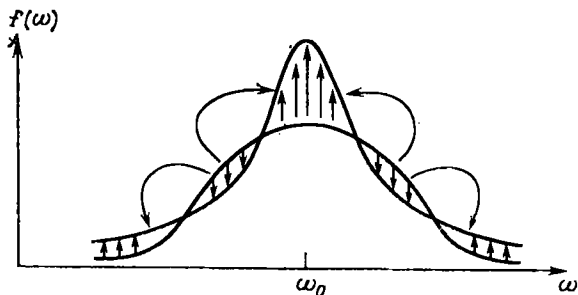


Рис. 5.4. Схематическое изображение обменного сужения. Стрелками показан перенос интенсивности.

ствие превышает диполь-дипольное взаимодействие, четвертый момент становится больше квадрата второго момента. Из (5.47) видно, что по мере возрастания обменного взаимодействия форма линии поглощения переходит от гауссовской к лоренцевской. Более того, если четвертый момент увеличивается при неизменном втором моменте, интенсивность крыльев кривой поглощения *возрастает*. Если при этом полная интегральная интенсивность остается постоянной, то интенсивность ближе к центру линии должна падать. Этот эффект, называемый «обменным сужением», представлен на рис. 5.4. Природу обменного сужения можно лучше понять, рассматривая действие эффективного поля на отдельный спин. В отсутствие обменного взаимодействия отдельный спин «чувствует» не только приложенное поле H_0 , но и поле дипольных моментов соседних спинов. Поскольку разные спины находятся в несколько различном окружении, возникает распределение резонансных частот, что проявляется как *неоднородное уширение линии поглощения*. Обменное взаимодействие модулирует поле диполей. При возрастании частоты модуляции среднее дипольное поле падает. При этом на кривой распределения резонансных частот пик около ω_0 становится острее.

Метод функции релаксации. Используя данную выше интерпретацию результатов вычисления моментов, обратимся теперь к приближению функции релаксации, чтобы получить точную форму резонансной кривой. Мы обсудим этот вопрос, следуя Абра-

гаму [5.5]. Поскольку мы предполагаем, что спектр поглощения пропорционален $\chi''(\omega)/\omega$, нам нужно вычислить высокотемпературную корреляционную функцию, определенную выражением (5.35):

$$G(t) = \frac{\text{Tr} \{ \mathcal{M}_x(t) \mathcal{M}_x \}}{\text{Tr} \{ 1 \}}. \quad (5.54)$$

Мы не будем вводить обменное взаимодействие в явном виде, а просто предположим, что оно сводится к зависящему от времени дипольному взаимодействию. Тогда полный гамильтониан имеет вид: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{dip}}$. Предполагается, что диполь-дипольное взаимодействие мало по сравнению с зеемановским взаимодействием. Таким образом, мы ищем решение для $\mathcal{M}_x(t)$ в виде ряда по степеням диполь-дипольного взаимодействия. Такой метод сильно отличается от метода моментов, который в сущности есть разложение функции $G(t)$ по степеням t .

Чтобы разложить $\mathcal{M}_x(t)$ в ряд по дипольному взаимодействию, исключим зеемановское взаимодействие путем преобразования

$$\tilde{\mathcal{M}}_x \equiv \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_Z t}{\hbar}\right) \mathcal{M}_x(t) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_Z t}{\hbar}\right). \quad (5.55)$$

Уравнение движения для этого оператора имеет вид

$$-i\hbar \frac{d\tilde{\mathcal{M}}_x}{dt} = \left[\exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_Z t}{\hbar}\right) \mathcal{H}_{\text{dip}} \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_Z t}{\hbar}\right), \tilde{\mathcal{M}}_x \right]. \quad (5.56)$$

Соответствующее уравнение для матричного элемента $\tilde{\mathcal{M}}_x$ между собственными состояниями гамильтониана $\mathcal{H}_Z$ будет

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{d}{dt} (\tilde{\mathcal{M}}_x)_{nn'} &= \sum_{n''} [(\mathcal{H}_{\text{dip}})_{nn''} (\tilde{\mathcal{M}}_x)_{n''n'} \exp[i(E_{n''} - E_n)t/\hbar] - \\ &- (\tilde{\mathcal{M}}_x)_{nn''} (\mathcal{H}_{\text{dip}})_{n''n'} \exp[-i(E_{n''} - E_{n'})t/\hbar]]. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Поскольку преобразование (5.55) выделяет из $\tilde{\mathcal{M}}_x$ быструю зеемановскую прецессию, мы можем предположить, что остающаяся временная зависимость является относительно слабой. Тогда, поскольку величины $E_{n''} - E_n$ и $E_{n''} - E_{n'}$ представляют собой целые кратные от $\hbar\omega_0$, то члены в (5.57), для которых эти разности не равны нулю, быстро осциллируют и потому дают очень малый вклад, которым мы в дальнейшем будем пренебрегать. Поэтому остаются лишь матричные элементы, $(\mathcal{H}_{\text{dip}})_{nn''}$, между вырожденными состояниями. Мы будем считать, что эти состояния выбраны таким образом, что матричные элементы равны нулю при $n'' \neq n$. Таким образом, уравнение (5.57) сводится к следующему:

$$-i\hbar \frac{d}{dt} (\tilde{\mathcal{M}}_x)_{nn'} = \hbar\Delta\omega(t)_{nn'} (\tilde{\mathcal{M}}_x)_{nn'}, \quad (5.58)$$

где

$$\hbar\Delta\omega(t)_{nn'} \equiv (\mathcal{H}_{\text{dip}})_{nn} - (\mathcal{H}_{\text{dip}})_{n'n'}. \quad (5.59)$$

Временная зависимость этой величины характеризует обменную модуляцию. Уравнение (5.58) имеет решение

$$(\tilde{\mathcal{M}}_x)_{nn'} = (\mathcal{M}_x)_{nn'}^0 \exp \left[i \int_0^t \Delta\omega(t')_{nn'} dt' \right]. \quad (5.60)$$

Если подставить это выражение в (5.55), то корреляционная функция примет вид

$$G(t) = \sum_{n,n'} \exp[i(E_n - E_{n'})t/\hbar] |\langle n | \mathcal{M}_x | n' \rangle|^2 \times \\ \times \exp \left[i \int_0^t \Delta\omega(t')_{nn'} dt' \right]. \quad (5.61)$$

Рассмотрим только главную линию поглощения, для которой $E_n - E_{n'} = \hbar\omega_0$. Тогда сумма по n и n' будет содержать лишь члены, для которых собственные значения отличаются на $\hbar\omega_0$. Если ввести обозначение

$$\int_0^t \Delta\omega(t')_{nn'} dt' \equiv x(t), \quad (5.62)$$

то для тех состояний n и n' , которым соответствует данное значение $x(t)$, мы будем также иметь соответствующее значение $|\langle n | \mathcal{M}_x | n' \rangle|^2$; обозначим его через $P[x(t)]$. Таким образом, корреляционную функцию можно рассматривать как среднее от $\exp[ix(t)]$ с весом $P[x(t)]$, т. е.

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) e^{ix} = e^{i\omega_0 t} \langle e^{ix} \rangle; \quad (5.63)$$

здесь в $P(x)$ включен матричный элемент из (5.61) и нормировочный множитель.

Предположим теперь, что $\Delta\omega(t')_{nn'}$ есть гауссовская функция от времени со средним значением, задаваемым вторым моментом M_2 , который мы вычислили раньше. Таким образом, мы принимаем, что

$$\langle \Delta\omega(t)_{nn'} \Delta\omega(t + \tau)_{nn'} \rangle = M_2 \psi(\tau), \quad (5.64)$$

где $\psi(\tau)$ описывает флуктуации локального поля. Существует так называемая *главная предельная теорема*, которая гласит, что если $\Delta\omega(t')_{nn'}$ — гауссовская функция, то функция $x(t)$, опреде-

ляемая выражением (5.62), также является гауссовской функцией. Это означает, что $P[x(t)]$ имеет гауссовскую форму:

$$P[x(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} \exp(-x^2/2\langle x^2 \rangle). \quad (5.65)$$

Следовательно,

$$\langle e^{ix} \rangle = e^{-\langle x^2 \rangle/2},$$

где

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \left\langle \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \Delta\omega(t')_{nn'} \omega\Delta(t'')_{nn'} \right\rangle = \\ &= 2M_2 \int_0^t d\tau (t-\tau) \psi(\tau). \end{aligned} \quad (5.66)$$

Итак, окончательно имеем

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \varphi(t), \quad (5.67)$$

где

$$\boxed{\varphi(t) = \exp \left[-M_2 \int_0^t (t-\tau) \psi(\tau) d\tau \right]}. \quad (5.68)$$

Из этого выражения видно, как происходит сужение. Если время корреляции, от которого зависит $\psi(\tau)$, велико, то $\psi(\tau) \approx 1$ во всем интервале интегрирования в (5.66) и

$$\varphi(t) \rightarrow \exp(-M_2 t^2/2). \quad (5.69)$$

Это приводит к гауссовской форме линии со вторым моментом Ван-Флека. С другой стороны, если $\psi(\tau)$ обращается в нуль раньше, чем мы доходим до верхнего предела в интеграле, то

$$M_2 \int_0^t (t-\tau) \psi(\tau) d\tau \approx M_2 t \int_0^\infty \psi(\tau) d\tau \equiv M_2 t / \omega_{ex}, \quad (5.70)$$

$$\varphi(t) \rightarrow \exp(-M_2 t / \omega_{ex}). \quad (5.71)$$

В результате мы получаем линию лоренцевской формы, полуширина которой пропорциональна M_2/ω_{ex} . Следовательно, при возрастании обменного взаимодействия дипольное уширение линий изменяет форму — вместо гауссовской она становится более узкой лоренцевской.

Аналитическая форма функции $\psi(\tau)$, содержащая и гауссовский, и лоренцевский предельные случаи, есть

$$\psi(\tau) = \exp(-\pi\omega_{ex}^2\tau^2/4). \quad (5.72)$$

Однако подробное сравнение с измеренными корреляционными функциями показывает, что в действительности $\psi(\tau)$ убывает медленнее, чем такая гауссовская форма. Чтобы получить лучшее описание релаксации на больших временах, заметим, что если мы возмущаем данную спиновую систему, то эти возмущения распространяются посредством обменного взаимодействия. За достаточно большое время процесс охватывает много спинов, поэтому его можно описывать как процесс диффузии в континууме спинов. Тогда корреляционная функция $\psi(\tau, t)$ подчиняется уравнению диффузии

$$\Delta \nabla^2 \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (5.73)$$

где коэффициент диффузии Λ связан со временем корреляции ω_{ex}^{-1} . На рис. 5.5 показано различие между гауссовским и диффузионным поведением.

Интересно отметить, что функция $\psi(\tau)$ должна зависеть от размерности d как $\tau^{-d/2}$. Следовательно, в случае одного измерения корреляционное время ω_{ex}^{-1} , определяемое выражением (5.70), расходится, и линия должна быть аномально широкой. В $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ обменное взаимодействие спинов ионов Mn^{2+} осуществляется только вдоль цепочки, так что эту систему приближенно можно рассматривать как одномерную спиновую систему. Действительно, изучение магнитного резонанса показывает [5.6], что форма линии здесь представляет фурье-образ функции $\exp(-At^{3/2})$, т. е. является промежуточной между гауссовской и лоренцевской.

Хотя мы и рассматривали здесь случай обменного сужения дипольно уширенной линии, приближение релаксационной функции можно применить также в других ситуациях, например в случае обменного сужения линии ядерного магнитного резонанса, ширина которой обусловлена сверхтонким взаимодействием [5.7], или столкновительного сужения линии ядерного резонанса при дипольном взаимодействии [5.8].

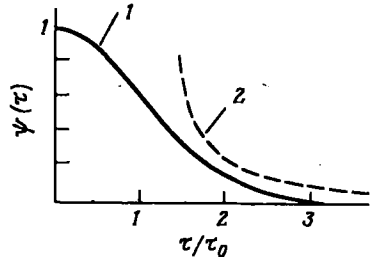


Рис. 5.5. Сравнение гауссовского (кривая 1) и диффузионного (кривая 2) приближений для корреляционной функции $\psi(\tau)$. Время выражено в единицах $(1/\tau_0)^2 = 2z(J/\hbar)^2 S(S+1)/3$.

5.1.3. ИЗМЕРЕНИЕ T_1

Отметим, что продольное время релаксации T_1 не входит в линейный отклик (5.27). Если учесть нелинейный вклад в эту функцию отклика, то в знаменателе появится дополнительный член $\gamma^2 H_1^2 T_1 / T_2$. В результате, когда амплитуда вынуждающего поля становится сравнимой с $(\gamma^2 T_1 T_2)^{-1/2}$, резонанс начинает на-

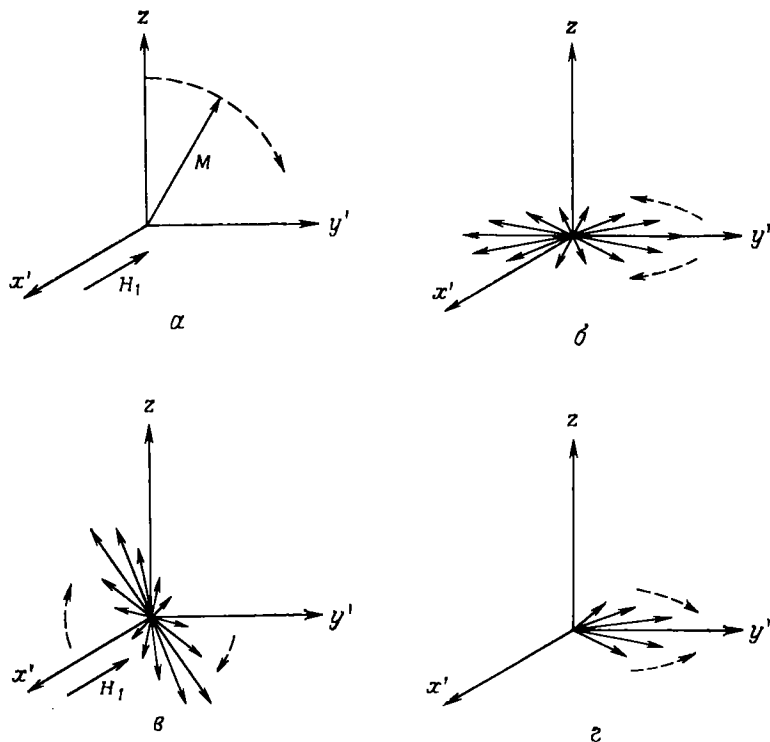


Рис. 5.6. Схема, поясняющая явление возникновения спинного эха в системе координат, вращающейся вокруг оси z с угловой скоростью, равной зеемановской частоте (см. пояснения в тексте).

сыщаться. Появление насыщения дает возможность измерить T_1 .

Та же самая нелинейность приводит к *спиновому эху*. Последнее явление легко понять, обращаясь к рис. 5.6. Поляризованное по кругу поле H_1 с частотой ω_0 прикладывается перпендикулярно постоянному полю H_0 . В соответствии с уравнениями Блоха в системе координат, вращающейся вокруг оси z со скоростью ω_0 , намагниченность отклоняется от оси z , как показано на рис. 5.6, а. Если вынуждающее поле выключить в момент, когда намагниченность достигнет плоскости xu , то возникнет 90° -ный импульс. Включая внешнее поле на вдвое большее время, мы получим 180° -ный импульс, который меняет направление намагниченности на обратное.

Предположим, что в момент $t = 0$ мы прикладываем 90° -ный импульс. После выключения импульса спины прецессируют со своими собственными резонансными частотами, которые из-за наличия дипольных полей некоторым образом распределяются

вокруг ω_0 . Через определенное «время дефазировки» T_2^* спины образуют во вращающейся системе координат «блин», как показано на рис. 5.6, б. Под действием 180° -ного импульса, приложенного в некоторый момент времени τ к системе с такой конфигурацией, «блин» поворачивается на 180° вокруг оси x' , как показано на рис. 5.6, в. Теперь по мере прецессии спины начинают снова «фазироваться», и в момент τ после 180° -ного импульса их фазы снова совпадают, что проявляется в виде «эха». Если прикладывать 180° -ные импульсы в момент времени 3τ , 5τ и т. д., то можно наблюдать эхо в моменты 4τ , 6τ и т. д. В отсутствие поперечной релаксации сигналы будут иметь одинаковую величину. Однако

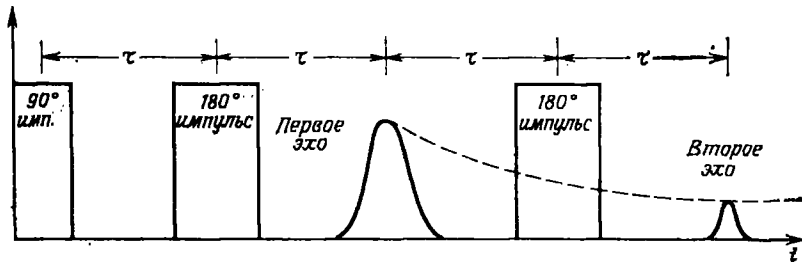


Рис. 5.7. Схема применения спинового эха для измерения T_2 .

из-за наличия релаксации величина n -го эха падает по закону $\exp(-2n\tau/T_2)$, что дает возможность измерить T_2 . Схема измерения величины T_2 показана на рис. 5.7.

Если $T_1 \gg T_2$, то время продольной релаксации T_1 можно получить следующим образом. Сначала приложим 90° -ный импульс, что обращает M_z в нуль. По истечении времени τ величина M_z станет равной $M_0[1 - \exp(-\tau/T_1)]$. Если теперь снова приложить 90° -ный импульс, а затем 180° -ный импульс, то высота полученного сигнала эха будет пропорциональна $M_z(\tau)$. Повторяя эту последовательность импульсов несколько раз, мы можем получить значение M_z , равное M_0 .

Рассмотрим коротко другой способ определения T_1 . Он состоит в измерении отклика системы на *низкочастотное продольное* поле. В общем случае намагниченность релаксирует к величине, определяемой *мгновенным* значением поля. Таким образом, уравнение Блоха (5.22а) для поля $\mathbf{H} = H_0 \hat{z} + H_1 \cos \omega t \hat{z}$ можно записать в виде

$$\frac{dm_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + \frac{\chi_0 H_1 \cos \omega t - m_z}{T_1}. \quad (5.74)$$

Единственное приближение, которое здесь сделано, заключается в том, что мы использовали статическую восприимчивость χ_0 .

Решая уравнение (5.74), мы непосредственно получаем выражение для отклика

$$\chi'_{zz}(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + \omega^2 T_1^2}, \quad (5.75a)$$

$$\chi''_{zz}(\omega) = \frac{\chi_0 \omega T_1}{1 + \omega^2 T_1^2}. \quad (5.75b)$$

Эти функции изображены на рис. 5.8. Для электронных спинов широкая область продольного поглощения лежит в радиочастотной области спектра, т. е. гораздо ниже частот поперечного резо-

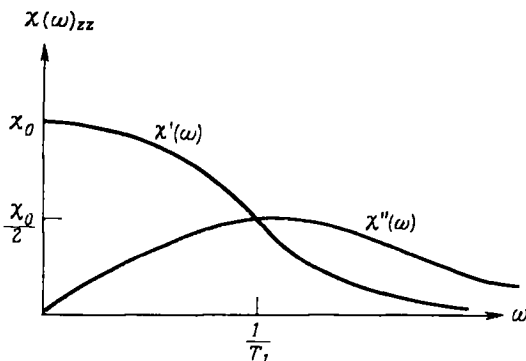


Рис. 5.8. Продольная восприимчивость слабо взаимодействующей спиновой системы.

нанса, попадающих в микроволновую область. До второй мировой войны не существовало источников микроволнового излучения, поэтому время релаксации T_1 было исследовано гораздо раньше, чем T_2 . Более того, выражение (5.75b) для отклика фактически было получено на основе термодинамических соображений задолго до уравнений Блоха.

5.1.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ T_1

Займемся теперь получением выражения для феноменологического времени релаксации T_1 . В соответствии с уравнением Блоха (5.22a), если вызвать отклонение z -компоненты намагниченности от равновесного значения M_0 , то она будет возвращаться к значению M_0 по закону

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}). \quad (5.76)$$

Чтобы получить явное выражение для T_1 , вычислим M_z для простой двухуровневой системы спинов, выведенной из состояния равновесия. Если число спинов в состоянии $| -1/2 \rangle$ обозначить

через N_- , а число спинов в состоянии $|+1/2\rangle$ — через N_+ , то полную намагниченность можно написать в виде

$$M_z = \frac{\frac{1}{2} g\mu_B (N_- - N_+)}{V} \equiv \frac{1}{2} g\mu_B n. \quad (5.77)$$

Таким образом, поскольку z -компонента намагниченности зависит от относительной населенности зеемановских состояний, любое изменение этой населенности приведет к изменению M_z .

Обозначим через W ($- \rightarrow +$) отнесенную к единице времени вероятность того, что спин из состояния $| -1/2 \rangle$ «перескочит» в состояние $| +1/2 \rangle$. Тогда изменение населенности можно описать уравнениями

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W (- \rightarrow +) - N_+ W (+ \rightarrow -), \quad (5.78a)$$

$$\frac{dN_-}{dt} = N_+ W (+ \rightarrow -) - N_- W (- \rightarrow +). \quad (5.78b)$$

Вероятности переходов $W (+ \rightarrow -)$ и $W (- \rightarrow +)$ не являются независимыми; для равновесного состояния

$$N_-^0 W (- \rightarrow +) - N_+^0 W (+ \rightarrow -) = 0. \quad (5.79)$$

Поэтому если расстояние между уровнями есть $g\mu_B H$ и по определению $W (+ \rightarrow -) \equiv W$, то

$$W (- \rightarrow +) = W \exp(-g\mu_B H/k_B T). \quad (5.80)$$

Уравнение для n принимает тогда вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{2N_+ W}{V} - \frac{2N_- W \exp(-g\mu_B H/k_B T)}{V}. \quad (5.81)$$

В пределе высоких температур, в большинстве случаев осуществляющемся в экспериментах, экспоненту в (5.81) можно разложить. Заменяя числа заполнения в (5.77) их равновесными значениями, мы увидим, что величина n_0 приблизительно равна $(N_-/V) (g\mu_B H/k_B T)_-^{-1}$

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_0). \quad (5.82)$$

Решая это уравнение и используя (5.77), получаем

$$M_z = M_0 (1 - e^{-2Wt}). \quad (5.83)$$

Сравнивая (5.83) с (5.76), находим, что

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = 2W.} \quad (5.84)$$

Существуют различные механизмы, которые могут вносить вклад в вероятность перехода W . Например, в электронном парамагнетике спины могут взаимодействовать с колебаниями решетки. В этом случае переворачивание спина сопровождается излучением или поглощением фонона. Соответствующее время T_1 называют *временем спин-решеточной релаксации*.

В качестве другого примера можно рассмотреть релаксацию ядерных спинов в электронном ферромагнетике. В этом случае ядерные спины связаны с электронными спинами сверхтонким взаимодействием. Флуктуации в системе электронных спинов вызывают перескоки ядерных спинов — процесс, которому соответствует *время ядерно-спиновой релаксации* T_1 . Рассмотрим в качестве примера вычисление T_1 для этого механизма.

Предположим, что наша возмущенная система состоит из одного ядерного спина $1/2$ и обменно-взаимодействующей с ним электронной системы. Тогда

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_{el}, \quad (5.85)$$

где $\mathcal{H}_N = -g_N \mu_N \mathbf{H} \mathbf{I}_z$, а $\mathcal{H}_{el}$ — гамильтониан электронов. Собственные функции оператора $\mathcal{H}_0$ имеют вид $|m_I, n\rangle$, где n характеризует состояние системы электронов. Возмущающий гамильтониан соответствует сверхтонкому взаимодействию

$$\mathcal{H}_1 = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (5.86)$$

где $\mathbf{S}$ — спин электрона, взаимодействующего с рассматриваемым ядром. Если в момент времени $t = 0$ система находилась в состоянии $|m_I, n\rangle$ и мы хотим определить вероятность нахождения системы в состоянии $|m'_I, n'\rangle$ в момент времени t , то нам нужно решить уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) \psi. \quad (5.87)$$

Далее мы увидим, что удобно ввести функцию

$$\psi = \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \phi, \quad (5.88)$$

где ϕ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \mathcal{H}_1(t) \phi, \quad (5.89)$$

$$\mathcal{H}_1(t) \equiv \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \mathcal{H}_1 \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right). \quad (5.90)$$

Интегрируя это уравнение с начальным условием $\phi(t=0) = |m_I, n\rangle$, получаем

$$\phi = \exp\left\langle \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \mathcal{H}_1(t') \right] \right| m_I, n \rangle. \quad (5.91)$$

Причина, по которой удобно ввести ϕ , заключается в том, что выражение (5.91) для ϕ можно разложить в ряд по степеням возмущения $\mathcal{H}_1$:

$$\phi = \left| m_I, n \right\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \mathcal{H}_1(t') \left| m_I, n \right\rangle + \dots \quad (5.92)$$

Тогда вероятность нахождения системы в состоянии $|m'_I, n'\rangle$ будет иметь вид

$$\begin{aligned} | \langle m'_I, n' | \psi \rangle |^2 &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle m_I, n | \mathcal{H}_1(t') | m'_I, n' \rangle \times \\ &\times \langle m'_I, n' | \mathcal{H}_1(t'') | m_I, n \rangle + \dots \quad (5.93) \end{aligned}$$

Полную вероятность перехода в единицу времени получим, разделив выражение (5.93) на t и перейдя к пределу $t \rightarrow \infty$. Для нахождения W положим $m_I = -1/2$ и $m'_I = +1/2$. Произведем также усреднение по всем электронным степеням свободы. Иными словами, умножим выражение (5.93) на вероятность нахождения системы электронов в начальном состоянии n и просуммируем по всем n , так же как и по конечным состояниям n' . Суммирование по n' сводит (5.93) к матричному элементу от произведения операторов, так что остается только *температурное среднее* от $\mathcal{H}_1(t') \mathcal{H}_1(t'')$, которое мы обозначим через $\langle \dots \rangle$. Эти скобки не следует путать с обозначениями «бра» и «кет», использованными выше. Таким образом, имеем

$$W = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A^2}{4\hbar^2 t} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \exp[i\omega_N(t' - t'')] \langle S^-(t') S^+(t'') \rangle, \quad (5.94)$$

где $\omega_N = g_N \mu_N H$ — частота ядерного магнитного резонанса. Производя в (5.94) замену переменных, получаем

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A^2}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle S^-(t) S^+ \rangle \exp(i\omega_N t). \quad (5.95)$$

Таким образом, мы видим, что частота продольной релаксации в данном случае есть не что иное, как фурье-компонента электрон-спиновой корреляционной функции при частоте ядерного магнитного резонанса. Корреляционная функция экспоненциально

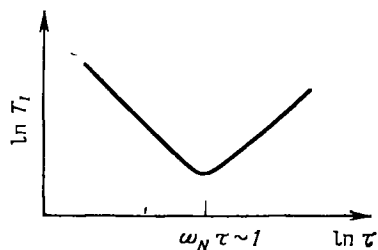


Рис. 5.9. Зависимость T_1 от времени корреляции τ согласно модели БПП.

убывает, т. е.

$$\langle S^-(t) S^+ \rangle = \langle S_{\perp}^2 \rangle e^{-t/\tau};$$

следовательно,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A^2 \langle S_{\perp}^2 \rangle}{\hbar^2} \frac{\tau}{1 + \omega_N^2 \tau^2}. \quad (5.96)$$

На рис. 5.9 представлена зависимость T_1 от τ . Видно, что при изменении τ , например вследствие изменения температуры, T_1 проходит через минимум при $\omega_N \tau \sim 1$. Это характерное поведение, впервые обнаруженное Бломбергом и др. [5.9], часто называют просто БПП-эффектом.

5.2. МЕТАЛЛЫ

Рассмотрим теперь отклик металлов на зависящее от времени магнитное поле. Экспериментальные исследования этого вопроса связаны с большими трудностями вследствие того, что внешнее поле проникает в металл лишь на малую глубину. Первые резонансные эксперименты со спинами электронов проводимости были выполнены в начале 1950-х годов. Эти эксперименты состояли в измерении поверхностного импеданса образцов, помещенных в микроволновой резонатор.

В 1964 г. электронный спиновый резонанс наблюдался в экспериментах на проходящих волнах. Для понимания обоих резонансных методов необходимо знать нелокальную восприимчивость $\chi(z, z', \omega)$. Ее можно получить из обобщенной восприимчивости $\chi(q, \omega)$ и граничных условий для $\mathbf{M}$. Если предположить, что границы не ослабляют намагниченность, то ток намагниченности $\nabla \mathbf{M}$ на границе сохраняется. Теперь рассмотрим обобщенную восприимчивость.

Имеется целый ряд способов вычисления динамической восприимчивости такой системы. Один из них, наиболее поучительный, основывается на использовании флуктуационно-диссипационной теоремы. Как мы видели раньше, наличие переменного поля ведет к связи между x - и y -компонентами намагниченности. Следовательно, гораздо удобнее работать со сферическими компонентами $M_{\pm}(q, \omega)$. В таких компонентах восприимчивость $\chi''_{xx} + \chi''_{yy}$ пропорциональна корреляционной функции $\langle \mathcal{M}_-(q, t) \mathcal{M}_+(-q) \rangle$. Обозначим эту восприимчивость через $\chi_{-+}(q, \omega)$.

Оператор намагниченности, связанный со спином системы подвижных электронов, имеет вид

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = - \sum_i \mu_B \sigma_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (5.97)$$

Вторичное квантование этого оператора по состояниям плоских волн (1.123) дает

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_B}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \alpha}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \beta}. \quad (5.98)$$

Таким образом,

$$\mathcal{M}_+(-\mathbf{q}) = -2\mu_B \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \downarrow}, \quad (5.99)$$

$$\mathcal{M}_-(\mathbf{q}) = -2\mu_B \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \uparrow}. \quad (5.100)$$

Тогда искомая корреляционная функция будет иметь вид

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_-(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_+(-\mathbf{q}) \rangle &= 4\mu_B^2 \sum_{\downarrow} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \times \right. \\ &\times a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \uparrow} \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}, \downarrow} \rangle, \end{aligned} \quad (5.101)$$

где

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (5.102)$$

Собственное значение $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ равно $\hbar^2 k^2/2m + \mu_B H_0 \sigma$, где $\sigma = +1$ для спинов, направленных вверх, и $\sigma = -1$ для спинов, направленных вниз.

При $T = 0$ К основное состояние представляет собой ферми-сферы для спинов, направленных вверх и вниз. Как и при вычислениях статической восприимчивости в гл. 3, волновой вектор $\mathbf{k}$ принимает внутри ферми-сферы для направленных вниз спинов такие значения, что вектор $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ лежит за пределами ферми-сферы для спинов, направленных вверх. Корреляционная функция при $T = 0$ К имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_-(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_+(-\mathbf{q}) \rangle &= 4\mu_B^2 \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\downarrow} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}) \times \\ &\times \exp\left\{ \frac{-i(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow} - \epsilon_{\mathbf{k}\downarrow})t}{\hbar} \right\}. \end{aligned} \quad (5.103)$$

Производя фурье-преобразование и используя выражение (1.87) при $T = 0$ К, для восприимчивости получаем

$$\chi_{-+}''(\mathbf{q}, \omega)_s = \frac{8\pi\mu_B^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\downarrow} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}) \delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow} + \epsilon_{\mathbf{k}, \downarrow}). \quad (5.104)$$

Вещественная часть восприимчивости получается из соотношения Крамерса—Кронига (1.64) и имеет вид

$$\chi'_{-+}(q, \omega)_s = \frac{g\mu_B^2}{V} \sum_k \frac{f_{k\downarrow}(1 - f_{k+q, \uparrow})}{\varepsilon_{k+q, \uparrow} - \varepsilon_{k\downarrow} - \hbar\omega}. \quad (5.105)$$

Заметим, что в выражение для χ_{-+} входят разные спиновые индексы, тогда как в выражение для χ_{zz} , например в формулу (3.84), — только одинаковые спиновые индексы. В нулевом поле $\varepsilon_{k\uparrow} = \varepsilon_{k\downarrow} = \varepsilon_k$ и в пределе $\omega \rightarrow 0$ получается правильный результат — выражение (5.105) переходит в величину, вдвое большую, чем в статическом случае.

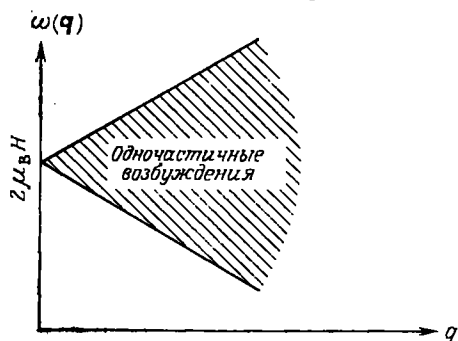


Рис. 5.10. Спектр магнитных возбуждений для невзаимодействующего электронного газа.

Энергии отдельных частиц, входящие в δ -функцию в выражении (5.104), имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k+q, \uparrow} - \varepsilon_{k\downarrow} &= 2\mu_B H_0 + \\ &+ \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \frac{\hbar^2}{2m} q^2. \end{aligned} \quad (5.106)$$

Поэтому спектр возбуждений имеет вид, показанный на рис. 5.10: колебания с $q = 0$ соответствуют спиновому резонансу электронов проводимости при $\omega = \omega_s = g\mu_B H$.

5.2.1. ПАРАМАГНОНЫ

Выражение для $\chi_{-+}(q, \omega)$ при наличии взаимодействия в виде δ -функции, которое использовалось в гамильтониане (4.81), легко получить с помощью уравнений движения, примененных в этой главе. Для вычисления величины $\chi_{-+}(q, \omega)$ в противоположность $\chi_{zz}(q, \omega)$ необходимо определить отклик

$$M_+(q) = -2\mu_B \sum_k \langle a_{k-q, \uparrow}^\dagger a_{k\downarrow} \rangle \quad (5.107)$$

на поперечное поле $H[\cos(\omega t) \hat{x} + \sin(\omega t) \hat{y}] \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$. Соответствующий член, учитывающий зеемановское взаимодействие, имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_z &= -\frac{1}{4} H \{ [\mathcal{M}_-(q) + \mathcal{M}_-(-q)] e^{i\omega t} + \\ &+ [\mathcal{M}_+(q) + \mathcal{M}_+(-q)] e^{-i\omega t} \}. \end{aligned} \quad (5.108)$$

Добавляя в выражение (4.81) член взаимодействия в такой форме, получаем для $\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle$ следующее уравнение движения в приближении случайных фаз:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle &= (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle + \\ &+ \frac{2I}{V} \sum_{\mathbf{k}'} (n_{\mathbf{k}'\uparrow} - n_{\mathbf{k}'\downarrow}) \langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle - \\ &- \frac{2I}{V} (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow}) \sum_{\mathbf{q}'} \langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \downarrow} \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \mu_B H (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow}) e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (5.109)$$

Как видно отсюда, «спиновые флуктуации» $\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle$ связаны со многими другими флуктуациями через третий член в правой части уравнения (5.109). Если мы допустим, что все спиновые флуктуации зависят от времени как $\exp(i\omega t)$, то получим

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} &= \frac{(2I/V) (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow}) \sum_{\mathbf{q}'} \langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \downarrow} \rangle}{\hbar\omega - (\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}\downarrow})} - \\ &- \frac{\frac{1}{2} \mu_B H (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow})}{\hbar\omega - (\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}\downarrow})}, \end{aligned} \quad (5.110)$$

где

$$\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{I}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}'\sigma}. \quad (5.111)$$

Желая получить отсюда выражение для намагниченности, мы должны просуммировать по всем $\mathbf{k}$; при этом индекс $\mathbf{q}'$ становится «немым индексом», что дает возможность разрешить уравнение для намагниченности. Учитывая определение восприимчивости (1.55), получаем для вещественной части восприимчивости выражение

$$\chi_{-+}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{(2\mu_B^2/V) \Gamma(\mathbf{q}, \omega)}{1 - (2/V) \Gamma(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (5.112)$$

где

$$\Gamma(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow}}{\hbar\omega - (\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \uparrow} - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}\downarrow})}. \quad (5.113)$$

В нулевом поле и в парамагнитном состоянии $\epsilon_{k\uparrow} = \epsilon_{k\downarrow}$; в этом случае можно вычислить вещественную и мнимую части восприимчивости для простой параболической зоны. Мнимая часть восприимчивости представлена на рис. 5.11. Если взаимодействие $I = 0$, мы получаем широкую линию отклика, однако, когда I возрастает, приближаясь к критическому значению Стонера, линия отклика переходит в острый пик в области низких

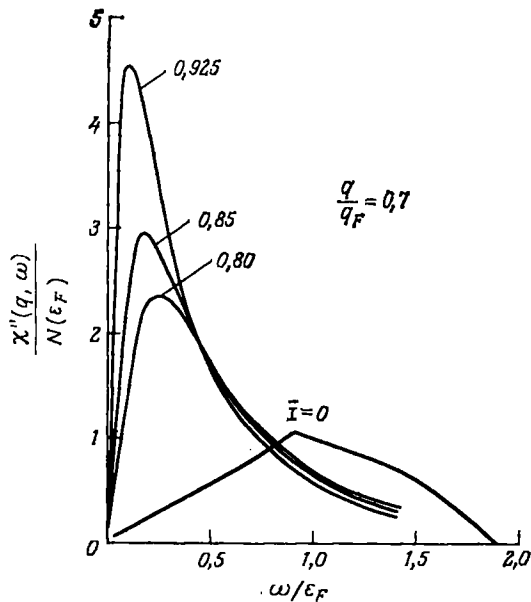


Рис. 5.11. Частотный отклик мнимой части восприимчивости, обнаруживающий парамагнитный пик [5.10].

частот, положение которого линейно изменяется в зависимости от волнового вектора q . Наличие такого низкочастотного пика, или *парамагнона*, увеличивает эффективную массу m^* . В частности, в работах [5.11, 5.20] было показано, что эффективная масса содержит вклад, *логарифмически* зависящий от фактора усиления Стонера.

В проведенном выше рассмотрении не учитывалось взаимодействие между электронами и решеткой. Это взаимодействие в первую очередь ответственно за сопротивление и характеризуется временем релаксации τ . Если время релаксации значительно меньше обратной циклотронной частоты ω_c , т. е. $\omega_c \tau \ll 1$, то траектория электронов между столкновениями будет почти прямой линией. В таком случае движение электронов представляет собой хаотическое блуждание с коэффициентом диффузии $D = 1/3v_F^2\tau$. В дальнейшем мы увидим, что, хотя взаимодействие с решеткой не сдвигает частоту спинового резонанса электронов проводимости,

оно существенно влияет на форму резонансной линии. В выражении для восприимчивости (5.105) можно учесть вклад от столкновений аналогично тому, как было сделано Мермином [5.12] для диэлектрической функции Линдхарда. Однако мы проделаем это, используя формализм теории ферми-жидкости.

5.2.2. ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ

Как мы видели в разд. 4.2, в приближении ферми-жидкости важную роль играет функция распределения квазичастиц $n(\mathbf{k}, \sigma)$. Поскольку нас в конце концов интересует отклик на зависящие от координат возмущения, рассмотрим область пространства, малую по сравнению с длиной волны таких возмущений и достаточно большую, чтобы в ней содержалось много квазичастиц. Тогда $n(\mathbf{k}, \sigma)$ будет функцией от пространственных координат $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$. В гл. 4 мы могли точно установить, как изменится функция распределения при смещении с постоянной скоростью или в присутствии однородного магнитного поля. Однако в случае зависящего от времени возмущения не очевидно, как будет меняться функция распределения.

В отсутствие магнитных полей энергия квазичастицы равна $\varepsilon^0(\mathbf{k})$. В магнитном поле энергия квазичастиц меняется по двум причинам. Во-первых, в этом случае появляются орбитальные и спиновые зеемановские члены. Во-вторых, эти зеемановские члены меняют распределение квазичастиц, в результате чего в энергии появляются члены, связанные с взаимодействием. Если записать изменение распределения квазичастиц в общем виде:

$$\delta n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma) = n_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \cdot 1 + n_2(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \cdot \sigma, \quad (5.114)$$

то изменение энергии квазичастиц можно представить следующим образом:

$$\delta \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma) = \varepsilon_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \cdot 1 + \varepsilon_2(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \cdot \sigma, \quad (5.115)$$

где

$$\varepsilon_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = -\frac{e\hbar}{2m^*c} \mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r} + \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \varphi(\hat{\mathbf{k}}' \cdot \hat{\mathbf{k}}) n_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}'), \quad (5.116)$$

$$\varepsilon_2(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \mu_B H_0 \hat{z} + \mu_B \mathbf{H}_1(\mathbf{r}, t) + \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \psi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') n_2(\mathbf{r}, \mathbf{k}'), \quad (5.117)$$

где $\mathbf{H}_1(\mathbf{r}, t)$ — переменная часть магнитного поля. Первый член в $\varepsilon_1(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ представляет собой орбитальный зеемановский вклад.

Намагниченность в точке $\mathbf{r}$, обусловленная квазичастицами в состоянии $\mathbf{k}$, имеет вид

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = -\frac{\mu_B}{V} \text{Tr}_{\sigma} \{ [n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma) \sigma] \} = -\frac{2\mu_B}{V} n_2(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (5.118)$$

Таким образом, для определения намагниченности мы должны найти зависящую от спина часть изменения функции распределения квазичастиц. Для этого необходимо решить уравнения движения для $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$.

Для получения этого уравнения мы должны установить, в силу каких причин величина $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$ может меняться со временем. Во-первых, она может зависеть от времени непосредственно; скорость этого изменения характеризуется величиной $\partial n / \partial t$. Во-вторых, квазичастицы могут входить в область пространства вблизи точки $\mathbf{r}$ и выходить из нее. Скорость изменения $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$, связанная с этим процессом, имеет вид

$$\frac{1}{2\hbar} \left(\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right). \quad (5.119)$$

Выражение (5.119) записано в симметризованном виде, поскольку $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$ и $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$ представляют собой матрицы. В-третьих, распределение квазичастиц может изменяться при изменении импульса самих квазичастиц $\hbar \mathbf{k}$. Используя уравнение Гамильтона $\partial \mathbf{r} / \partial t = -\partial \epsilon / \partial \mathbf{r}$, для этого члена имеем

$$-\frac{1}{2\hbar} \left(\frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \right). \quad (5.120)$$

Кроме того, $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$ может меняться при изменении спинового состояния квазичастиц; это изменение определяется коммутатором $[\epsilon, n]$. Наконец, взаимодействие с решеткой тоже приводит к изменению распределения. Таким образом, полное уравнение движения будет иметь вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \right\} - \frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \right\} - \frac{i}{\hbar} [\epsilon, n] = \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\text{collisions}}, \quad (5.121)$$

где скобки означают симметризацию. Отметим, что второй и третий члены в (5.121) можно записать как симметризованные скобки Пуассона.

Если умножить выражение (5.121) на $-(\mu_B/V)\sigma$ и взять след по спинам, то получится уравнение движения для намагниченности. Рассмотрим сначала второй член. Поскольку невозмущенная функция распределения не зависит от координат, производная по пространственным координатам равна

$$\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial n_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (n_2 \cdot \sigma). \quad (5.122)$$

Производная энергии по волновому вектору есть

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial \epsilon^0}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial \epsilon_1}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} (\epsilon_2 \cdot \sigma) = \hbar \mathbf{v} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} (\epsilon_2 \cdot \sigma). \quad (5.123)$$

Поскольку $\text{Tr} \{ \sigma \} = 0$, $\text{Tr} \{ (\mathbf{A} \cdot \sigma) \sigma \} = 2\mathbf{A}$ и $\text{Tr} \{ (\mathbf{A} \cdot \sigma) \times (\mathbf{B} \cdot \sigma) \sigma \} = 2i\mathbf{A} \times \mathbf{B}$, имеем

$$-\frac{\mu_B}{V} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right\} \sigma = -\frac{2\mu_B}{V} \left(\frac{\partial n_1}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \varepsilon_2 + \hbar (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{m}. \quad (5.124)$$

Но, с другой стороны,

$$\frac{\partial n_1}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} \cdot \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} \left(\frac{e\hbar}{2m^*c} \right) \mathbf{k} \times \mathbf{H}_0. \quad (5.125)$$

Таким образом,

$$-\frac{\mu_B}{\hbar V} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right\} \sigma = \frac{\mu_B}{V} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} \frac{e}{m^*c} \left[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right] \varepsilon_2 + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{m}. \quad (5.126)$$

Третий член в (5.121) вычисляется тем же способом. В результате получаем

$$\frac{\mu_B}{\hbar V} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{r}} \right\} \sigma = \frac{2\mu_B}{V} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \varepsilon_2 + \frac{e}{2m^*c} \left[(\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right] \mathbf{m}. \quad (5.127)$$

Отметим, что те члены в уравнениях (5.126) и (5.127), в которые не входит явно $\mathbf{m}$, содержат множитель $\partial n_0 / \partial \varepsilon^0$. Это означает, что величина $\mathbf{m}$ пропорциональна $\partial n_0 / \partial \varepsilon^0$. Поскольку $\partial n_0 / \partial \varepsilon^0$ существенно отличается от нуля только на поверхности Ферми, намагниченность обусловлена только квазичастицами, расположенными на поверхности Ферми. Указанное обстоятельство с учетом того, что мы интересуемся только поперечным откликом системы, позволяет нам ввести величину $g(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, определяемую соотношением

$$m_+(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = m_x + im_y = -\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} g(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (5.128)$$

Поскольку $\mathbf{k} \approx k_F \hat{\mathbf{k}}$, величина $g(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ зависит от $\mathbf{k}$ только через полярные углы $\hat{\mathbf{k}}$ относительно оси z .

Вклад четвертого члена, содержащего коммутатор, в уравнение движения для m_+ имеет вид

$$\begin{aligned} i \frac{\mu_B}{\hbar V} \text{Tr} \{ [\varepsilon, n] \sigma_+ \} = i \left[\left(\frac{\mu_B H_0}{\hbar} + \frac{V}{2\hbar\mu_B} G_z \right) m_+ + \right. \\ \left. + \frac{V}{2\hbar\mu_B} m_z G - \frac{\mu_B}{\hbar} m_z H_+ \right], \end{aligned} \quad (5.129)$$

где

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \psi(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') m_+(\mathbf{r}, \mathbf{k}'), \quad (5.130)$$

а в G_z входит m_z вместо m_+ . Чтобы преобразовать это выражение дальше, мы должны определить $m_z(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. В предыдущей главе мы показали, что намагниченность, появляющаяся в однородном поле, обусловлена состояниями, принадлежащими к сферически-симметричной оболочке вблизи поверхности Ферми. Поэтому положим

$$m_z(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = -\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} g(\mathbf{r})_z. \quad (5.131)$$

Чтобы найти $g(\mathbf{r})_z$, отметим, что намагниченность в точке $\mathbf{r}$, определяемая как

$$m_z(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} m_z(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \quad (5.132)$$

тоже связана со статической восприимчивостью

$$m_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) H(\mathbf{q}) = \chi(0) H_0. \quad (5.133)$$

Воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} = -\delta(\mu - \varepsilon^0(k)) = -\frac{m^*}{\hbar^2 k_F} \delta(k - k_F) \quad (5.134)$$

вместе с формулой (4.80) для статической восприимчивости, которую можно записать следующим образом:

$$\chi(0) = \frac{\mu_B^2 m^* k_F}{\pi^2 \hbar^3 (1 + B_0)}. \quad (5.135)$$

Тогда получим

$$m_z(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = -\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon^0} \frac{2\mu_B^2 H_0}{V(1 + B_0)}. \quad (5.136)$$

Член, описывающий столкновения в правой части уравнения (5.121), можно определить, предположив, что функция распределения $n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma)$ релаксирует к своему локальному среднему значению $\bar{n}(\mathbf{r}, \sigma)$, которое определяется выражением

$$\bar{n}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi k_F^3} \int d\mathbf{k} n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma). \quad (5.137)$$

Если релаксация характеризуется временем τ , то

$$\left. \frac{\partial g}{\partial t} \right|_{\text{collisions}} = -\frac{1}{\tau} \left(g - \frac{1}{4\pi} \int d\Omega g \right). \quad (5.138)$$

Комбинируя все эти результаты, получаем уравнение движения для $g(\mathbf{r}, \mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} + \left[\mathbf{v} \cdot \nabla + \frac{e}{m^* c} (\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} + i\Omega_0 \right] (g + G) = \\ = -\frac{1}{\tau} \left(g - \frac{1}{4\pi} \int d\Omega g \right) + \frac{2\mu_B^2}{V} (\mathbf{v} \cdot \nabla + i\Omega_0) H_+, \end{aligned} \quad (5.139)$$

где

$$\Omega_0 = \frac{2\mu_B H_0}{\hbar (1 + B_0)}. \quad (5.140)$$

Уравнение (5.139) представляет собой линейное интегродифференциальное уравнение, которое трудно решить в общем виде. Поэтому нужно сделать некоторые упрощающие приближения. Например, в работе Силина [5.13] рассмотрены пространственно-однородные нормальные колебания в системе без столкновений. Это соответствует решению уравнения (5.139) без члена с $\mathbf{v} \cdot \nabla$ в левой его части и с правой частью, равной нулю. Решениями такого уравнения для $g(\theta, \varphi)$ являются сферические гармоники $Y_n^m(\theta, \varphi)$ с соответствующими собственными частотами

$$\omega_{mn} = (\Omega_0 + m\omega_c) \left(1 + \frac{B_n}{2n+1} \right), \quad (5.141)$$

где $\omega_c = eH_0/m^*c$ — циклотронная частота. Частота $\omega_{00} \equiv \omega_s \equiv 2\mu_B H_0/\hbar$ соответствует спиновому резонансу электронов проводимости. Мы видим также, что в результате взаимодействия появляются колебания, в которых связаны орбитальное движение и спин.

В работе Платцмана и Вольфа [5.14] исследованы колебания с частотой ω_{00} и их зависимость от $\mathbf{q}$. Они, однако, учли и столкновительный член. Их результат для восприимчивости, учитывающий член со спиновой релаксацией, имеет вид

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{m^*}{m} \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{1 + B_0} \frac{\omega_s}{\omega_s - \omega - iD^*q^2 - iT_1^{-1}}, \quad (5.142)$$

где

$$iD^* = \frac{1}{3} v_F^2 (1 + B_0) (1 + B_1) (\bar{\omega}_s - \bar{\Omega}_0) \times \\ \times \left[\frac{\sin^2 \Delta}{\omega_c^2 - (\bar{\omega}_s - \bar{\Omega}_0)^2} - \frac{\cos^2 \Delta}{(\bar{\omega}_s - \bar{\Omega}_0)^2} \right]. \quad (5.143)$$

Здесь Δ — угол между $\mathbf{q}$ и осью z , а

$$\bar{\omega}_s = \omega_s + \frac{i}{\tau} (1 + B_1), \quad (5.144)$$

$$\bar{\omega}_c = \frac{eH_0}{m^*c} (1 + B_1), \quad (5.145)$$

$$\bar{\Omega}_0 = \Omega_0 (1 + B_1), \quad (5.146)$$

$$\bar{T}_1 = T_1 (1 + B_0)^{-1}.$$

Отметим, что при $\omega \rightarrow 0$, $q \rightarrow 0$ и $\tau \rightarrow \infty$ выражение (5.142) сводится к результату, полученному нами в гл. 4.

Парамагнитный резонанс электронов проводимости. Интересный предельный случай выражения (5.142) получаем, когда взаимодействие между квазичастицами отсутствует, т.е. когда $B_0 = B_1 = 0$. В этом случае $\bar{\omega}_s - \bar{\Omega}_0 = i/\tau$, D^* — вещественное число, а выражение для восприимчивости (5.142) имеет полюс при частоте спинового резонанса электронов проводимости ω_s . Тот факт, что время жизни таких колебаний, в частности, определяется диффузией, любопытным образом отражается на характере резонансного спектра. Следует иметь в виду, что в металлическом образце электромагнитное поле, возбуждающее резонанс, неоднородно

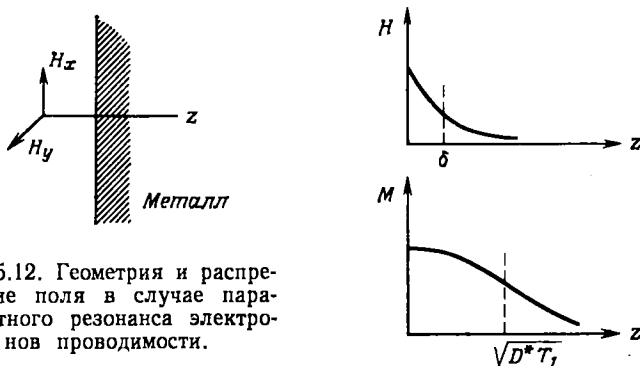


Рис. 5.12. Геометрия и распределение поля в случае парамагнитного резонанса электронов проводимости.

по сечению образца. Чтобы найти распределение электромагнитного поля в образце, нужно решить уравнения Максвелла с соответствующими граничными условиями.

Рассмотрим геометрию, изображенную на рис. 5.12, где электромагнитная волна падает слева на металл с проводимостью σ . Если считать, что поле изменяется только вдоль оси z , то два уравнения Максвелла вместе с соотношением $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ дают

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \begin{cases} \frac{\partial E_x}{\partial z} = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial H_y}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial M_y}{\partial t} \right), \\ \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial H_x}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial M_x}{\partial t} \right), \end{cases} \quad (5.147)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \begin{cases} \frac{\partial H_x}{\partial z} = \frac{4\pi}{c} j_y = \frac{4\pi}{c} \sigma E_y, \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c} j_x = -\frac{4\pi}{c} \sigma E_x. \end{cases} \quad (5.148)$$

Переходя к переменным $M_+ = M_y + iM_x$, $H_+ = H_x + iH_y$ и предполагая, что решение имеет вид

$$\begin{aligned} M_+ &= me^{i\omega t - \kappa z}, \\ H_+ &= he^{i\omega t - \kappa z}, \end{aligned} \quad (5.149)$$

получаем

$$\frac{m}{h} = \chi = -\frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{1}{2} i \delta^2 \kappa^2 \right), \quad (5.150)$$

где $\delta = c/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$ — скиновая глубина. Условие самосогласованности выражения (5.142) для восприимчивости, полученного из уравнения движения для намагниченности, и выражения, введенного выше из уравнений Максвелла, приводит к квадратному

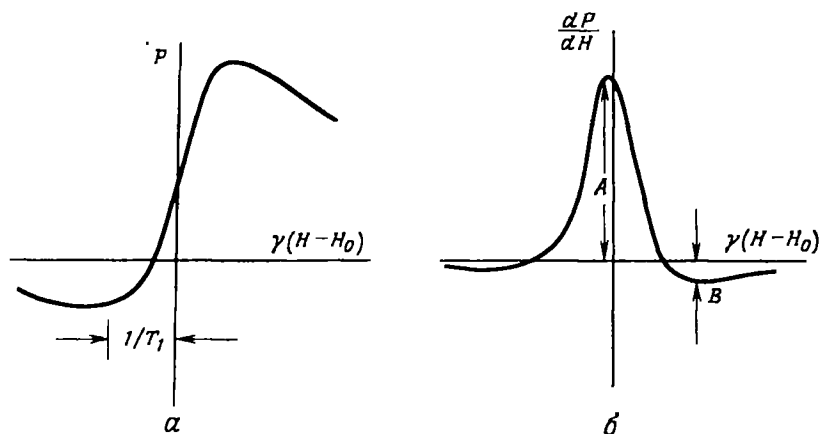


Рис. 5.13. Поглощаемая мощность (а) и ее производная (б) для электронного парамагнитного резонанса в металле при $T_D/T_1 \approx 0,1$.

уравнению для параметра κ . Это уравнение имеет два корня: один порядка δ , другой порядка $\sqrt{D^*T_1}$. Последний показывает, на какое расстояние диффундируют спины до релаксации. Амплитуды полей, соответствующих этим решениям, определяются из граничных условий. Соответствующие результаты изображены на рис. 5.12. Магнитное поле спадает на расстоянии порядка скин-глубины, в то время как намагниченность проникает на расстояние $\sqrt{D^*T_1}$, которое может быть значительно больше, чем δ .

Обычно в экспериментах по резонансному отражению металлический образец помещают в конце микроволнового резонатора. Поглощаемая в резонаторе мощность, которую легко вычислить на основании полученных выше формул, представлена на рис. 5.13.

Сразу видно, что поглощение носит асимметричный характер. Он связан с тем, что, хотя электроны могут находиться в скин-слое только в течение времени T_D порядка $\delta^2/2D^*$, им приходится много раз побывать в скин-слое, прежде чем они потеряют «спиновую память». Таким образом, появляется ряд микроволновых импульсов, причем интервалы между импульсами произвольны,

но их фазы когерентны. В результате возникает интерференция, которая может быть как усиливающей, так и ослабляющей. Следовательно, поглощаемая при различных значениях внешнего поля мощность может быть *меньше* мощности, обычно поглощаемой в отсутствие поля. Поскольку впервые такую форму линии получил Дайсон [5.15] (см. также [5.21]), она называется дайсоновской линией. Количественно асимметрию можно охарактеризовать отношением A/B , которое зависит в свою очередь от отношения T_D к T_1 , как показано на рис. 5.14. Из-за того что

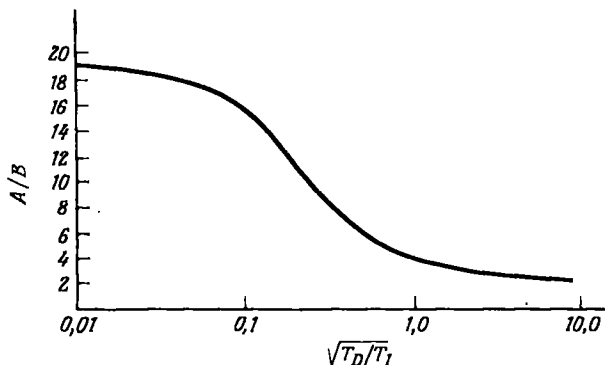


Рис. 5.14. Зависимость отношения A/B от отношения времени спиновой диффузии T_D к времени спиновой релаксации T_1 .

электроны много раз проходят скин-слой, ширина линии также пропорциональна $1/T_1$.

Как мы видели, намагниченность проникает в металл значительно глубже, чем вызывающее ее магнитное поле. На указанном обстоятельстве основан экспериментальный метод измерения проходящего сигнала. В этом методе используется тонкая пленка, толщина которой велика по сравнению с δ , но меньше, чем $\sqrt{D \cdot T_1}$. Пленка помещается между двумя микроволновыми резонаторами. Вне резонанса сигнал не проходит во второй резонатор, в то время как в случае резонанса прецессирующие спины диффундируют через пленку и переносят сигнал во второй резонатор. Интенсивность возбуждаемой намагниченности зависит от восприимчивости внутри скин-слоя. Поэтому оказалось, что чувствительность измерений проходящего сигнала можно сильно увеличить нанесением на переднюю плоскость изучаемой пленки тонкого ферромагнитного покрытия.

Спиновые волны. Рассмотрим теперь эффект электрон-электронного взаимодействия. В частности, если

$$\left| \frac{(B_0 - B_1) \omega_s \tau}{1 + B_0} \right| \gg 1,$$

то D^* становится чисто мнимой величиной и колебания появляются при $\omega = \omega_s - D^*k^2$. Эти колебания называются *спиновыми волнами*, хотя они имеют лишь только качественное сходство со спиновыми волнами, которые будут рассмотрены в следующей главе. В образце толщиной L волновой вектор принимает значения, кратные π/L . Колебания в нем представляют собой боковые ветви главной линии электронного парамагнитного резонанса. Такие *спин-волновые* боковые ветви наблюдались в различных металлах [5.16]. Спектр пропускания для натрия показан на рис. 5.15. Из результатов тщательных измерений угловой зависимости положения спиновых волн можно извлечь параметры ферми-жидкости; для натрия $B_0 = -0,18$, а $B_1 = 0,05$.

Отметим, что D^* может быть положительной или отрицательной величиной в зависимости от направления $\mathbf{q}$ относительно постоянного поля. В следующей главе мы увидим, что спектр спиновых волн в ферромагнитном диэлектрике всегда выгнут вверх. Если же спектр выгнут вниз, это означает, что происходит «отталкивание» спиновых волн от вышележащих орбитальных колебаний с $\mathbf{q} = 0$ и частотами (5.141).

Поскольку решение Платцмана—Вольфа (5.142) справедливо только для малых $\mathbf{q}$ вблизи ω_s , оно не содержит в себе одночастичных возбуждений, показанных на рис. 5.10. При наличии взаимодействия эти колебания сдвинуты вверх на величину собственной энергии, пропорциональной разности $N_{\downarrow} - N_{\uparrow}$. Поэтому спектр имеет вид, показанный на рис. 5.16. Когда спектр спиновых волн заходит в одночастичную область, они могут превращаться в одночастичные возбуждения. В этой области спиновые волны резко затухают.

Локальные моменты в металлах. Интересно рассмотреть случай, когда «потенциально» магнитный ион растворен в металле. Мы говорим здесь «потенциально», потому что в некоторых случаях электроны проводимости разрушают магнитный отклик примеси. Такая ситуация называется эффектом Кондо; он рассмотрен далее, в гл. 7. Здесь мы предположим, что имеется локальный момент и что его взаимодействие с электронами проводимости можно представить обменным взаимодействием

$$\mathcal{H} = -JS \cdot \mathbf{s}. \quad (5.151)$$

В результате этого взаимодействия намагниченность, связанная с локальной примесью, будет релаксировать со скоростью

$$\frac{1}{T_{ie}} = \frac{\pi}{\hbar} J^2 N (e_F)^2 k_B T. \quad (5.152)$$

(Последнее выражение аналогично выражению для релаксации ядерных спинов в металле вследствие сверхтонкого взаимодействия с электронами проводимости. В таком случае J заменяется

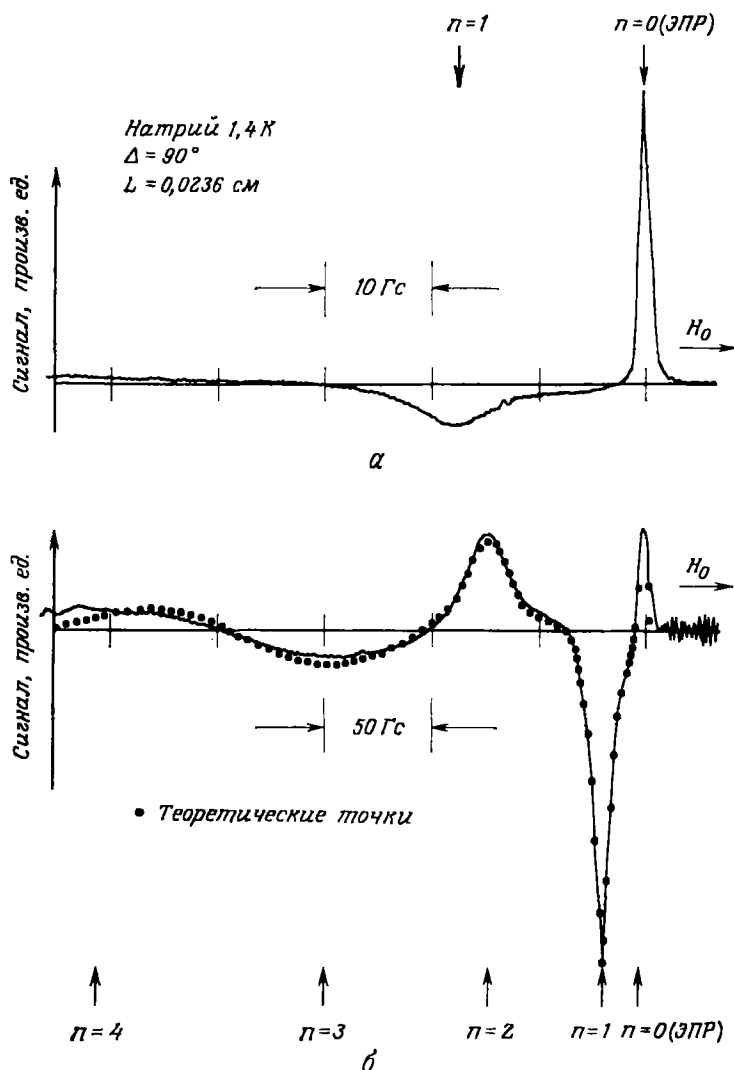


Рис. 5.15. Типичные сигналы спиновых волн в зависимости от внешнего магнитного поля ($H_0 \approx 3250$ Гс). На рис. *a* отчетливо видны мода $n = 0$ (обычный электронный парамагнитный резонанс) и мода $n = 1$. На рис. *б* масштабы растянуты, чтобы были видны первые четыре моды спиновых волн перед сигналом ЭПР. Теоретические точки получены для восприимчивости, определяемой формулой (5.142) [5.16].

постоянной сверхтонкого взаимодействия A ; соответствующее выражение определяет величину, известную как скорость релаксации Корринги.) Примесные спины также уменьшают намагниченность электронов проводимости со скоростью

$$\frac{1}{T_{ei}} = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 N(\varepsilon_F)^2 \frac{S(S+1)}{3} c, \quad (5.153)$$

где c — концентрация примесей. Заметим, что

$$\frac{T_{ie}}{T_{ei}} = \frac{\chi_i}{\chi_d}, \quad (5.154)$$

где χ_i — восприимчивость Кюри, а χ_e — паулиевская восприимчивость. На самом деле соотношение (5.154) является весьма общим, так как вытекает из принципа детального равновесия. Считая, что обе спиновые системы могут приходить в равновесие непосредственно с решеткой, получаем ситуацию, которая иллюстрируется рис. 5.17. Намагниченность описывается парой связанных уравнений типа уравнений Блоха [5.17]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_e}{dt} &= \gamma_e M_e \times (H + \lambda M_i) - \frac{M_e}{T_{ei}} + \frac{M_i}{T_{ie}} - \frac{(M_e - M_e^0)}{T_{ei}}, \\ \frac{dM_i}{dt} &= \gamma_i M_i \times (H + \lambda M_e) - \frac{M_i}{T_{ie}} + \frac{M_e}{T_{ei}} - \frac{(M_i - M_i^0)}{T_{ii}}. \end{aligned} \quad (5.155)$$

Здесь λ — параметр эффективного поля, который пропорционален обменному интегралу J . Для примесей переходных металлов, таких, как Mn в Si, скорости релаксации $1/T_{ei}$ и $1/T_{ie}$ значительно больше, чем скорость установления равновесия с решеткой. Это отвечает ситуации «узкого горла». В случае сильного обменного взаимодействия две намагниченности остаются параллель-

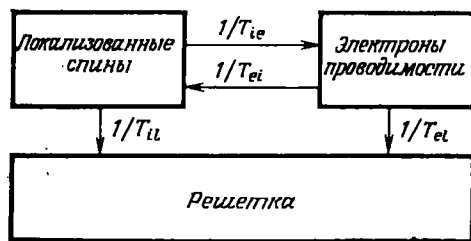


Рис. 5.17. Схематическое представление энергетических резервуаров, связанных с локализованными примесными спинами в металле.

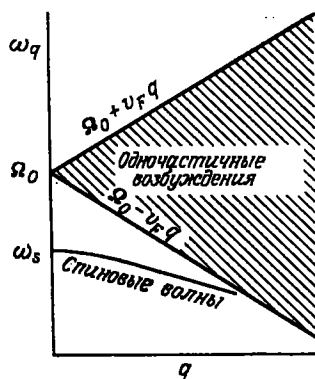


Рис. 5.16. Спектр магнитных возбуждений для системы взаимодействующих электронов.

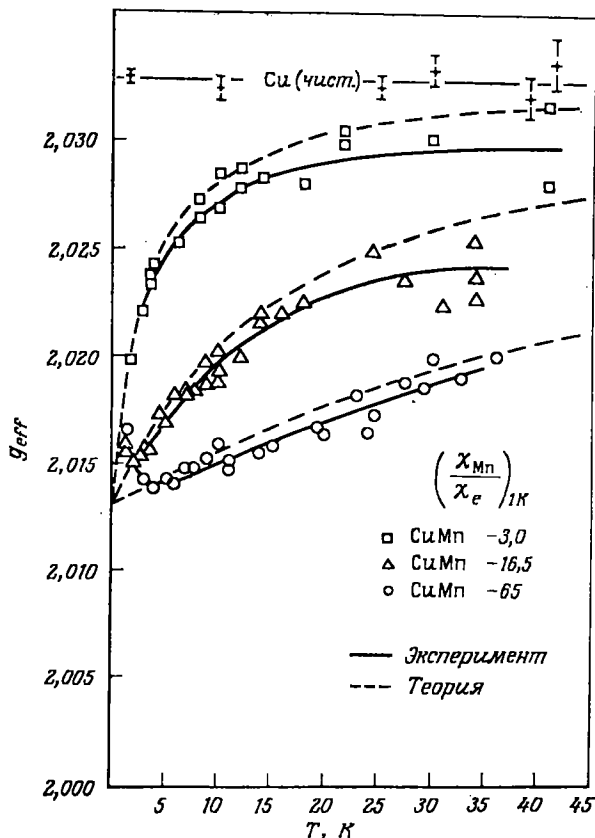


Рис. 5.18. Температурная зависимость значений g , полученных из резонансов на прохождение, для трех образцов SiMn. Теоретические кривые рассчитаны по формуле (5.157) при $g_{\text{Cu}} = 2,033$ и $g_{\text{Mn}} = 2,013$. Показаны также отношения восприимчивостей χ_{Mn}/χ_e , где χ_e — восприимчивость Паули. Значение этого отношения, равное 3, отвечает $13 \cdot 10^{-6}$ Mn в Si.

ными друг другу, а поперечная компонента в (5.155) определяется выражением

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_e^+ \\ M_i^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\gamma_e H - \frac{1}{T_{ei}} & \frac{1}{T_{ie}} \\ \frac{1}{T_{ei}} & -i\gamma_i H - \frac{1}{T_{ie}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_e^+ \\ M_i^+ \end{pmatrix}. \quad (5.156)$$

Диагонализируя последнее уравнение, находим, что эффективная величина g в случае сильного взаимодействия имеет вид

$$g_{\text{eff}} = \frac{g_i \chi_i + g_e \chi_e}{\chi_i + \chi_e}. \quad (5.157)$$

При низкой концентрации примесей либо при высоких температурах восприимчивость χ_i мала и наблюдаемое значение g

должно быть ближе к значению, характерному для чистого металла. С возрастанием концентрации примеси или при понижении температуры значение g_{eff} должно сдвигаться к величине, характерной для примеси. Данные для CuMn [5.18], представленные на рис. 5.18, показывают такое поведение в экспериментах на прохождение при парамагнитном резонансе.

5.3. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ

Эффектом Фарадея называется вращение плоскости поляризации линейно-поляризованной электромагнитной волны при ее распространении через магнитные или немагнитные среды. Допустим сначала, что распространение электромагнитной волны через такую среду адекватно описывается тензором восприимчивости (или поляризуемости). Тогда из уравнений Максвелла следует, что поворот на единицу длины образца равен

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta z} = \frac{2\pi\omega}{v} \chi''_{xy}.$$

В случае основного состояния Крамерса находим (см. разд. 5.1.1), что при $\omega \gg \omega_0$ величина χ''_{xy} убывает как $1/\omega$, а выражение для $\Delta\theta/\Delta z$ сводится к

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta z} = -\frac{\omega_M}{2c/n},$$

где n — вещественная часть комплексного показателя преломления в отсутствие постоянной намагниченности, а $\omega_M = 4\pi\gamma M$. Для магнитного вещества с намагниченностью насыщения $4\pi M = 2000$ Гс и диэлектрической проницаемостью, равной 13, это дает поворот, равный примерно $140^\circ/\text{см}$. На описанном принципе основаны невзаимные микроволновые устройства.

При частотах, лежащих выше микроволнового диапазона, необходимо учитывать также и переменное электрическое поле, сопутствующее переменному магнитному полю и влияющее на тензор диэлектрической проницаемости или проводимости. Угол поворота, связанный с этим «поляризационным» откликом, будет

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta z} = -\frac{2\pi}{cn} \sigma'_{xy} = \frac{2\pi\omega}{cn} \epsilon''_{xy}.$$

Из соображений симметрии, подобных тем, которые использовались при выводе соотношения Онсагера (1.89), следует, что ϵ''_{xy} является линейной функцией M_z . Физически такая зависимость диэлектрической проницаемости от намагниченности обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Важно заметить, что угол поворота за счет поляризации возрастает с частотой, в то время как магнитный вклад во вращение не зависит от частоты. Таким

образом, выше некоторой частоты поляризационный вклад во вращение будет основным. Обычно она лежит в инфракрасной области. Поэтому, вообще говоря, магнитооптические явления полностью описываются тензором проводимости. Першан [5.19] указал, что, когда длина электромагнитной волны меньше размеров образца, всегда можно описать волновые свойства на языке эффективной диэлектрической проницаемости, полагая магнитную восприимчивость равной нулю. Однако Першан заметил также, что при таком подходе нужно соблюдать осторожность в выборе граничных условий. С другой стороны, возможны ситуации, когда использование магнитодипольных матричных элементов может оказаться более удобным для понимания или для вычисления фарадеевского вращения.

Глава 6

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СИЛЬНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ

В предыдущей главе мы видели, что в неферромагнитных металлах взаимодействие приводит к появлению магнитных возмущений волнового характера, так называемых спиновых волн. В настоящей главе мы будем изучать эти возмущения в магнитно-упорядоченных системах.

6.1. НАРУШЕННАЯ СИММЕТРИЯ

Одно время спиновые волны связывали только с системами, обладающими локализованными моментами, однако они имеют гораздо более фундаментальное значение. В парамагнитном состоянии система инвариантна относительно вращений. В ферромагнитном состоянии такая симметрия нарушается, поскольку имеется однородная намагниченность $\mathbf{M}$ в некотором направлении. В принципе это направление произвольно, но практически оно определяется спин-орбитальными взаимодействиями. В гл. 4 мы показали, что энергия, связанная с пространственным изменением намагниченности, имеет вид

$$\frac{\delta E}{V} = \frac{A}{M_0^2} |\nabla \mathbf{M}|^2.$$

Это означает, что намагниченность любой макроскопически малой области подвержена воздействию эффективного поля

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = - \frac{2A}{M_0^2} \nabla^2 \mathbf{M}.$$

Предполагая, что эффективное поле действует на $\mathbf{M}$ так же, как и реальное поле, получаем

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}.$$

Тогда поперечная флуктуация намагниченности с волновым вектором $\mathbf{q}$ будет иметь частоту

$$\omega_q = \gamma \frac{2A}{M_0} q^2.$$

Такие колебания являются прямым следствием нарушения непрерывной группы вращательной симметрии. Система, описываемая гамильтонианом Изинга, не обладает такой симметрией, и, действительно, в упорядоченном состоянии в ней отсутствуют

возбуждения типа спиновых волн. Поведение таких мод в области коротких длин волн и вид параметра обменной магнитной жесткости зависят от микроскопических свойств системы, которые мы и рассмотрим в этой главе.

6.2. ДИЭЛЕКТРИКИ

Начнем с рассмотрения решетки спинов, взаимодействие между которыми можно описать гейзенберговским оператором обменного взаимодействия (2.89). Приложим к системе однородное статическое поле, направление которого примем за ось z . нас будет интересовать определение отклика такой системы на зависящее от времени и координат поле $\mathbf{H}_1 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cos \omega t$. Если поле приложено вдоль оси x , то полный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B H_0 \sum_i S_i^z + \\ + g\mu_B H_1 \sum_i S_i^x \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) \cos \omega t. \quad (6.1)$$

Вводя фурье-компоненты, определяемые соотношением (4.4), получаем

$$\mathcal{H} = - \sum_{\mathbf{q}'} J(-\mathbf{q}') \mathbf{S}(\mathbf{q}') \cdot \mathbf{S}(-\mathbf{q}') + g\mu_B H_0 S_z(0) + \\ + \frac{1}{2} g\mu_B H_1 [S_x(\mathbf{q}) + S_x(-\mathbf{q})] \cos \omega t. \quad (6.2)$$

Поскольку гамильтониан зависит как от координат, так и от времени, соответствующее уравнение движения, аналогичное (5.4), записывается следующим образом:

$$\frac{d\mathbf{M}(\mathbf{q})}{dt} = - \frac{i}{\hbar V} \langle [\mathcal{M}(\mathbf{q}), \mathcal{H}] \rangle. \quad (6.3)$$

Так как мы выражаем спины в единицах $\hbar$, коммутационные соотношения имеют вид

$$[S_x(\mathbf{q}), S_y(\mathbf{q}')] = iS_z(\mathbf{q} + \mathbf{q}'). \quad (6.4)$$

Коммутатор x -компоненты спина с гамильтонианом равен

$$[S_x(\mathbf{q}), \mathcal{H}] = -i \sum_{\mathbf{q}'} J(\mathbf{q}') [S_z(\mathbf{q} + \mathbf{q}') S_y(-\mathbf{q}') + \\ + S_y(\mathbf{q}') S_z(\mathbf{q} - \mathbf{q}') - S_y(\mathbf{q} + \mathbf{q}') S_z(-\mathbf{q}') - \\ - S_z(\mathbf{q}') S_y(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] - ig\mu_B H_0 S_y(\mathbf{q}). \quad (6.5)$$

В приближении случайных фаз каждая фурье-компонента независима. Вследствие этого $\langle S_z(\mathbf{q} + \mathbf{q}') S_y(-\mathbf{q}') \rangle = \langle S_z(\mathbf{q} +$

$+ \mathbf{q}'\rangle \langle S_y(-\mathbf{q}')\rangle$. Далее, в области низких температур мы можем линеаризовать уравнение (6.3), приняв, что

$$\langle S_z(\mathbf{q}')\rangle = NS \Delta(\mathbf{q}'). \quad (6.6)$$

В таком приближении уравнение (6.3) принимает вид

$$\frac{dM_x(\mathbf{q})}{dt} = -\left\{ \gamma H_0 + \frac{2NS}{\hbar} [J(0) - J(\mathbf{q})] \right\} M_y(\mathbf{q}), \quad (6.7)$$

где $\gamma = g\mu_B/\hbar$ — гиромагнитное отношение, которое мы считаем положительным для электронов. Уравнение (6.7) аналогично

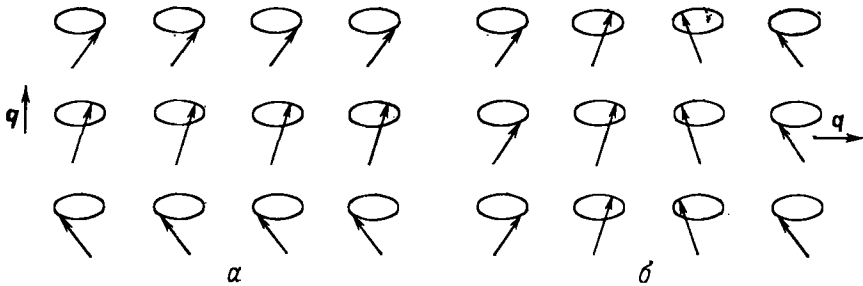


Рис. 6.1. Схематическое представление спиновых волн, распространяющихся параллельно (а) и перпендикулярно (б) приложенному магнитному полю.

(5.6а), а уравнение для $M_y(\mathbf{q})$ аналогично (5.6б). Поэтому все рассуждения, приводящие к выражению (5.18) для восприимчивости, справедливы и в этом случае. Таким образом, для мнимой части восприимчивости ферромагнетика при низких температурах находим

$$\chi''_{xx}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi g^2 \mu_B^2 NS}{2\hbar} \{ \delta[\omega - \omega(\mathbf{q})] - \delta[\omega + \omega(\mathbf{q})] \}, \quad (6.8)$$

где

$$\omega(\mathbf{q}) = \gamma H_0 + \frac{2NS}{\hbar} [J(0) - J(\mathbf{q})]. \quad (6.9)$$

Это закон дисперсии спиновых волн. С классической точки зрения такие возбуждения соответствуют прецессии системы спинов, в которой фаза одного спина относительно другого определяется волновым вектором $\mathbf{q}$. Схематически такие колебания изображены на рис. 6.1. Колебания с $\mathbf{q} = 0$, т. е. однородная прецессия, соответствуют ферромагнитному резонансу. С квантово-механической точки зрения спиновая волна представляет собой опрокидывание отдельного спина, распространяющееся по решетке. Поскольку спины квантованы, такие возбуждения тоже квантованы, поэтому их часто называют *магнонами*. Так как это

коллективные колебания, в которых участвуют все спины решетки, энергия возбуждений меняется непрерывно от $\gamma\hbar H_0$ до значения, равного обменной энергии. Если бы возникали только одночастичные возбуждения, то энергия, необходимая для изменения спина, была бы порядка обменной энергии.

Для простой кубической решетки с постоянной решетки a и обменной константой для ближайших соседей J в длинноволновом пределе $J(0) - J(q) = Ja^2q^2/N$. Поэтому обменная жесткость определяется формулой

$$A = S^2 a^2 J / v,$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на один атом.

Сравнивая (4.16) и (6.9), мы видим, что отношение максимальной частоты спиновых волн к $k_B T_c / \hbar$ для простой кубической решетки равно $6/(S+1)$. Поэтому высокотемпературное приближение, использованное при записи выражения (4.45), справедливо только для $T/T_c > 6/(S+1)$.

6.2.1. ТЕОРИЯ СПИНОВЫХ ВОЛН

Заметим, что использованное нами низкотемпературное приближение (6.6) приводит к набору колебаний, который совершенно аналогичен системе независимых гармонических осцилляторов. В 1940 г. Холстейн и Примаков разработали весьма полезный метод, использующий такую аналогию с гармоническими осцилляторами. Их метод основан на том, что спиновые операторы выражаются через операторы рождения и уничтожения квантов колебаний гармонического осциллятора. Например, посмотрим, как действует S_i^- на $|M_S\rangle$:

$$S_i^- |M_S\rangle = \sqrt{(S+M_S)(S-M_S+1)} |M_S-1\rangle. \quad (6.10)$$

Если ввести оператор отклонения спина $\hat{n}_i = S - S_i^z$ с квантовыми числами $n_i = S - M_S$, то (6.10) примет вид

$$S_i^- |n_i\rangle = \sqrt{2S} \sqrt{n_i+1} \sqrt{1 - \frac{n_i}{2S}} |n_i+1\rangle. \quad (6.11)$$

Оператор рождения для гармонического осциллятора $a^\dagger$ (в силу коммутационных соотношений) обладает следующим свойством:

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (6.12)$$

Поэтому можно написать

$$\begin{aligned} S_i^- &= \sqrt{2S} a_i^\dagger f_i(S), \\ S_i^+ &= \sqrt{2S} f_i(S) a_i, \\ S_i^z &= -S + a_i^\dagger a_i, \end{aligned} \quad (6.13)$$

где $f_i(S) \equiv \sqrt{1 - (a_i^\dagger a_i / 2S)}$. Отметим, что из-за этого множителя преобразование является нелинейным. Легко показать, что операторы (6.13) удовлетворяют необходимым коммутационным соотношениям.

Как мы уже видели, имея дело с взаимодействующими системами, удобнее ввести фурье-компоненты. Это означает, что мы выразим операторы отклонения спина через функции

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}, \quad (6.14)$$

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger. \quad (6.15)$$

Будем называть $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ соответственно операторами *уничтожения* и *рождения* магнонов. Спиновые операторы можно представить с помощью этих операторов в виде

$$S_i^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}} - \frac{1}{N \sqrt{8NS}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}''} + \dots, \quad (6.16)$$

$$S_i^- = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger - \frac{1}{N \sqrt{8NS}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}''} + \dots, \quad (6.17)$$

$$S_i^z = -S + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}. \quad (6.18)$$

Гамильтониан для системы независимых гармонических осцилляторов имеет вид: $\sum \hbar \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}$. Поэтому *приближение Холстейна—Примакова* фактически состояло в определении квадратичной части гамильтониана, получающегося при подстановке операторов (6.16)—(6.18). Опишем эту процедуру для ферромагнетика (другие системы обсуждаются в [6.1]).

Выше мы рассматривали зеемановское и обменное взаимодействия. Добавим к ним диполь-дипольное взаимодействие (2.50). Тогда полный гамильтониан будет равен

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{dip}}. \quad (6.19)$$

Низкотемпературное или спин-волновое приближение (6.6) соответствует $f_i(S) = 1$, так как при низких температурах число возбужденных спиновых волн намного меньше полного числа спинов. Поэтому среднее отклонение спина n_i значительно меньше единицы.

Выраженное через операторы магновое зеемановское взаимодействие имеет вид

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Z &= \gamma H_0 \sum_i S_i^z = \\ &= -\gamma H_0 \sum_i \left(S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \right).\end{aligned}\quad (6.20)$$

Если решетка обладает трансляционной инвариантностью, то

$$\sum_i e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} = N \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (6.21)$$

Поэтому выражение (6.20) сводится к

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma H_0 N S + \gamma H_0 \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}. \quad (6.22)$$

Точно так же если обменное взаимодействие между ионом в позиции i и ионами в позициях $i + \delta$ обозначить через J , то обменное взаимодействие будет иметь вид

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{ex}} &= -J \sum_{i, \delta} S_i \cdot S_{i+\delta} = \\ &= -J \sum_{i, \delta} \left[\frac{1}{2} S_i^+ S_{i+\delta}^- + \frac{1}{2} S_i^- S_{i+\delta}^+ + S_i^z S_{i+\delta}^z \right],\end{aligned}\quad (6.23)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{ex}} &= -J \sum_{i, \delta} \left(\frac{S}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i + \delta)} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger + \right. \\ &\quad \left. + \frac{S}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i + \delta)} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \right\} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left\{ S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{R}_i + \delta)} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \right\} \right).\end{aligned}\quad (6.24)$$

В соответствии с допущением о том, что $f_i(S) = 1$, пренебрежем в этом разложении также членами четвертого порядка. Таким образом, если z — число взаимодействующих соседей, то

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{ex}} &= -JS \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger - JS \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - \\ &\quad - NzJS^2 + 2zJS \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}.\end{aligned}\quad (6.25)$$

Введем обозначение

$$\gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{ik \cdot \delta}.$$

Так, например, для простой кубической решетки с взаимодействием ближайших соседей имеем

$$\gamma_k = \frac{1}{3} (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

(a — постоянная решетки). Отметим, что

$$\sum_k \gamma_k = 0.$$

Таким образом,

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -NzJS^2 + 2zJS \sum_k (1 - \gamma_k) a_k^\dagger a_k. \quad (6.26)$$

Рассмотрим теперь диполь-дипольное взаимодействие, исследование которого составляет более трудоемкую задачу:

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{i,j} \left[\frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (6.27)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{dip}} = & \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{i,j} \left\{ \frac{S_i^+ S_j^-}{2r_{ij}^3} + \frac{S_i^- S_j^+}{2r_{ij}^3} + \frac{S_i^z S_j^z}{r_{ij}^3} - \frac{3}{r_{ij}^5} \times \right. \\ & \times \left. \left[\left(\frac{1}{2} S_i^+ r_{ij}^- + \frac{1}{2} S_i^- r_{ij}^+ + S_i^z z_{ij} \right) \left(\frac{1}{2} S_j^+ r_{ij}^- + \frac{1}{2} S_j^- r_{ij}^+ + S_j^z z_{ij} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6.28)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{dip}} \simeq & \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{i,j} \left[S_i^+ S_j^- \frac{1}{2r_{ij}^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r_{ij}^+ r_{ij}^-}{r_{ij}^2} \right) + \right. \\ & + S_i^- S_j^+ \frac{1}{2r_{ij}^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r_{ij}^+ r_{ij}^-}{r_{ij}^2} \right) + S_i^z S_j^z \frac{1}{r_{ij}^3} \left(1 - 3 \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) - \\ & \left. - \frac{3}{4} S_i^+ S_j^+ \frac{(r_{ij}^-)^2}{r_{ij}^5} - \frac{3}{4} S_i^- S_j^- \frac{(r_{ij}^+)^2}{r_{ij}^5} \right], \end{aligned} \quad (6.29)$$

где

$$r_{ij}^\pm = x_{ij} \pm iy_{ij}.$$

Приближенное равенство в (6.29) означает, что мы оставляем только те члены, которые приводят к квадратичным магннным

членам. Наряду с магнонными членами третьего и четвертого порядков мы пренебрегли также линейными членами. Наличие этих членов означает, что наше предположение о конфигурации спинов в основном состоянии неверно. Чтобы найти правильную конфигурацию, сделаем предположение об ориентации спинов в основном состоянии, а именно будем считать, что направление спина в i -м узле образует углы θ_i и φ_i с кристаллографическими осями. Приравнявая нулю коэффициенты при одномагнонных членах, можно определить эти углы. В дипольном случае описываемый эффект мал и им можно пренебречь. Однако для некоторых скошенных спиновых систем требуется соблюдать осторожность в выборе правильной конфигурации.

Вводя магнонные операторы, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{dip}} = & \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{i, j} \left[\frac{S}{N r_{ij}^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r_{ij}^+ r_{ij}^-}{r_{ij}^2} \right) \times \right. \\ & \times a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} e^{i (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} + \frac{S}{N r_{ij}^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r_{ij}^+ r_{ij}^-}{r_{ij}^2} \right) \times \\ & \times a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} e^{-i (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} + \frac{S^2}{r_{ij}^3} \left(1 - 3 \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) - \\ & - \frac{2S}{N r_{ij}^3} \left(1 - 3 \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} e^{-i (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} - \\ & - \frac{3S}{2N} \frac{(r_{ij}^-)^2}{r_{ij}^5} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} e^{i (\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} - \\ & \left. - \frac{3S}{2N} \frac{(r_{ij}^+)^2}{r_{ij}^5} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} e^{-i (\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_j} \right]. \quad (6.30) \end{aligned}$$

Для оценки сумм по координатам пренебрежем граничными эффектами; тогда каждую сумму можно вычислить независимо, т. е.

$$\sum_{\mathbf{R}_j} \sum_{\mathbf{R}_i} \rightarrow \sum_{\mathbf{R}_j} \sum_{\mathbf{r} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}, \quad (6.31)$$

и дипольный гамильтониан принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{dip}} = & \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{\mathbf{k}} \left\{ N^2 S^2 \sum_{\mathbf{r}} \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) + \right. \\ & + S \sum_{\mathbf{r}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r^+ r^-}{r^2} \right) - \left[2S \sum_{\mathbf{r}} \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2S \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r^+ r^-}{r^2} \right) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} - \\
& - \left[\frac{3}{2} S \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{(r^-)^2}{r^5} \right] a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} - \\
& - \left[\frac{3}{2} S \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{(r^+)^2}{r^5} \right] a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ \}.
\end{aligned} \quad (6.32)$$

Теперь разобьем сумму по $\mathbf{r}$ на *сумму*, взятую внутри сферы радиусом a , и на интеграл по остальной части образца:

$$\sum_{\mathbf{r}} = \sum' + \frac{N}{V} \int d\mathbf{r}. \quad (6.33)$$

Мы имеем право так поступить потому, что при $a \ll \lambda$, где λ — длина волны магнона, эта сумма для *кубической* решетки равна нулю.

Вернемся теперь к оставшемуся интегралу, связанному с первым членом гамильтониана:

$$\begin{aligned}
\frac{N}{V} \int \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) d\mathbf{r} &= \frac{N}{V} \int \mathbf{V} \cdot \left(\frac{\mathbf{z}}{r^3} \right) d\mathbf{r} = \\
&= \frac{N}{V} \int_{\text{sph}} \frac{\mathbf{z} \cdot d\mathbf{S}}{r^3} - \frac{N}{V} \int_{\text{sample surface}} \frac{\mathbf{z} \cdot d\mathbf{S}}{r^3} = \frac{N}{V} \left(\frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right),
\end{aligned} \quad (6.34)$$

где индексы sph и sample surface у интегралов указывают, что интегралы берутся соответственно по сфере и по поверхности образца. В соотношение (6.34) введен *размагничивающий фактор*,

$$N_z \equiv \frac{1}{4\pi} \int_{\text{sample surface}} \frac{\mathbf{z} \cdot d\mathbf{S}}{r^3},$$

который описывает размагничивающее поле, а член $4\pi/3$ учитывает поле *Лоренца*.

Рассмотрим теперь интеграл

$$\frac{N}{V} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) d\mathbf{r}, \quad (6.35)$$

который содержит в качестве множителя выражение, описывающее плоскую волну. Разлагая плоскую волну по сферическим гармоникам и учитывая, что $1 - 3(z^2/r^2)$ — тоже сферическая гармоника, имеем

$$\begin{aligned}
& - \frac{N}{V} \int \sum_{l, m} 4\pi (i)^l j_l(kr) Y_l^{m*}(\Omega) Y_l^m(\Omega') \frac{2}{r^3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0(\Omega) r^2 dr d\Omega = \\
& = - \frac{N}{V} 4\pi \left[\frac{j_l(kr)}{kr} \right]_a^{\text{surface}} (3 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - 1),
\end{aligned} \quad (6.36)$$

где θ_k — угол между k и осью z . Если размер образца a велик, то $ka \gg 1$ и $j_1(ka)/ka \rightarrow 0$. Если $ka \ll 1$, то $j_1(ka)/ka \rightarrow 1/3$. Таким образом, интеграл (6.35) приводится к виду

$$\frac{N}{V} \left(\frac{8\pi}{3} - 4\pi \sin^2 \theta_k \right). \quad (6.37)$$

При условии $ka \gg 1$ результат равен нулю, так как намагниченность у поверхности образца быстро меняется и в среднем равна нулю. Это условие нарушается при малых волновых векторах. В частности, рассмотрим колебания с $k = 0$. Позже мы вернемся к обсуждению отличных от нуля, но очень малых волновых векторов. В случае $k = 0$ члены, содержащие $r^\pm$, удобнее записать как x^2 , y^2 и xy . Члены, содержащие xy , дают нуль. Члены с x^2 и y^2 подобны членам с z^2 , с которыми мы встречались ранее. В результате мы получим поперечные размагничивающие факторы N_x и N_y . После взятия всех интегралов диполь-дипольный гамильтониан принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_k \left[\frac{1}{2} MV \left(4\pi N_z M - \frac{4\pi}{3} M \right) + \right. \\ + \left\{ \frac{1}{2} \omega_M (N_x + N_y) - N_z \omega_M \right\} a_k^\dagger a_k + \\ + \left\{ \frac{1}{2} \omega_M \sin^2 \theta_k - N_z \omega_M \right\} \\ + \left\{ \frac{1}{4} \omega_M (N_x - N_y) \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \omega_M \sin^2 \theta_k \exp(-i2\varphi_k) \right\} a_k a_{-k} + \\ + \left. \left\{ \frac{1}{4} \omega_M (N_x - N_y) \right. \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \omega_M \sin^2 \theta_k \exp(i2\varphi_k) \right\} a_k^\dagger a_{-k}^\dagger \Big], \quad (6.38) \end{aligned}$$

где $M = Ng\mu_B S/V$ и $\omega_M = 4\pi\gamma M$. Члены в верхних строках в скобках соответствуют колебаниям с $k = 0$, а в нижних — колебаниям с $k \neq 0$. Полный гамильтониан можно записать теперь в виде

$$\mathcal{H} = E_0 + \sum_k (A_k a_k^\dagger a_k + B_k a_k a_{-k} + B_k^* a_k^\dagger a_{-k}^\dagger), \quad (6.39)$$

где A_k и B_k^* определяются формулами (6.22), (6.26) и (6.38).

Однако это еще не окончательная форма, так как диполь-дипольное взаимодействие приводит к взаимодействию между спиновыми волнами с волновыми векторами $+k$ и $-k$. Отсюда следует, что плоские волны не являются истинными нормальными колебаниями. Чтобы найти нормальные колебания, необходимо диагонализировать $\mathcal{H}$. Поскольку гамильтониан (6.39) представляет собой

произведение операторов, его диагонализация несколько отличается от диагонализации произведения c -чисел. Предположим, что у нас есть гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = x^\dagger H x, \quad (6.40)$$

где x — вектор-столбец, компонентами которого являются входящие в гамильтониан операторы, а H — матрица c -чисел. Например, если пренебречь энергией основного состояния, то гамильтониан (6.39) можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_k x_k^\dagger H_k x_k, \quad (6.41)$$

где

$$x_k = \begin{bmatrix} a_k \\ a_{-k}^\dagger \end{bmatrix}, \quad H_k = \begin{bmatrix} A_k & 2B_k^* \\ 2B_k & A_{-k} \end{bmatrix}. \quad (6.42)$$

Операторные свойства x задаются коммутационным соотношением

$$[x, x^\dagger] \equiv x(x^{*T}) - (x^*x^T)^T \equiv g. \quad (6.43)$$

Отметим, что, когда элементами матрицы являются операторы, транспонированное произведение таких матриц *не равно* произведению транспонированных матриц в обратном порядке.

Вообще говоря, желательно, чтобы операторы новых мод, которые диагонализуют гамильтониан, удовлетворяли тем же коммутационным соотношениям, что и первоначальные, т. е. преобразование должно быть каноническим. Если новые операторы записать в виде

$$x = Sx', \quad (6.44)$$

то условие того, что преобразование S диагонализует гамильтониан и сохраняет при этом коммутационные соотношения, имеет вид [6.2]

$$HS = g^{-1} S g \Omega_H, \quad (6.45)$$

где Ω_H — матрица собственных значений. Решая эту задачу на собственные значения для нашего случая, получаем следующее преобразование:

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} a_k \\ a_{-k}^\dagger \end{bmatrix} = \\ & = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{A_k + \omega_k}{2\omega_k}} & \sqrt{\frac{A_k - \omega_k}{2\omega_k}} \exp(i2\varphi_k) \\ -\sqrt{\frac{A_k - \omega_k}{2\omega_k}} \exp(-i2\varphi_k) & \sqrt{\frac{A_k + \omega_k}{2\omega_k}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_k \\ \alpha_{-k}^\dagger \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

При использовании новых операторов нормальных колебаний гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}}, \quad (6.47)$$

где

$$\omega_{\mathbf{k}} = \sqrt{A_{\mathbf{k}}^2 - 4|B_{\mathbf{k}}|^2} = \begin{cases} \sqrt{(\gamma H_i + N_x \omega_N)(\gamma H_i + N_y \omega_M)}, & \mathbf{k} = 0, \\ \sqrt{[\gamma H_i + 2zJS(1 - \gamma_{\mathbf{k}})][\gamma H_i + 2zJS(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + \omega_M \sin^2 \theta_{\mathbf{k}}]}, & \mathbf{k} \neq 0. \end{cases} \quad (6.48)$$

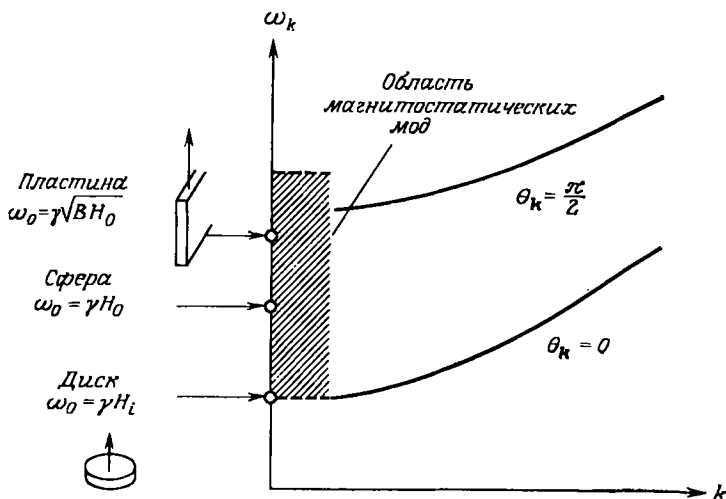


Рис. 6.2. Зависимость частоты спиновых волн от волнового вектора.

Здесь $H_i = H_0 - 4\pi N_z M$ — внутреннее поле. Зависимость частоты этих колебаний от волнового вектора представлена на рис. 6.2. Отметим, что в результате действия размагничивающих полей частота ферромагнитного резонанса зависит от формы образца. Впервые на это указал Киттель [6.3].

Прецессию отдельных спинов можно рассмотреть, переходя обратно к первоначальным компонентам S_i^x и S_i^y . Оказывается, что прецессия, связанная с колебаниями $a_{\mathbf{k}}$, является круговой, а прецессия, связанная с $\alpha_{\mathbf{k}}$, вообще говоря, является эллиптической. В силу свойств коэффициентов $B_{\mathbf{k}}$ однородная прецессия эллиптическая, если поперечные размагничивающие факторы различны; оказывается также, что эллиптичность, связанная со спин-волновыми колебаниями, зависит от направления распространения относительно постоянного поля. Наибольшей эллиптичностью обладают спиновые волны, распространяющиеся перпендикулярно постоянному полю.

6.2.2. МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЕ МОДЫ

Рассмотрим теперь колебания, неоднородные в пространстве, а именно имеющие пространственные неоднородности порядка размеров образца. Мы используем тот факт, что для таких длин волн обменным взаимодействием можно пренебречь. Таким образом, задача становится классической. Далее, так как $kc \gg \omega$, эти колебания являются по существу статическими. Таким образом, их можно описать магнитостатическими уравнениями Максвелла

$$\nabla \times \mathbf{H} = 0, \quad (6.49)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{M} \quad (6.50)$$

вместе с уравнением движения для момента

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (6.51)$$

Решение уравнения (6.51) в предположении о малой величине поперечных полей имеет вид

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mu & -i\kappa & 0 \\ i\kappa & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{H}, \quad (6.52)$$

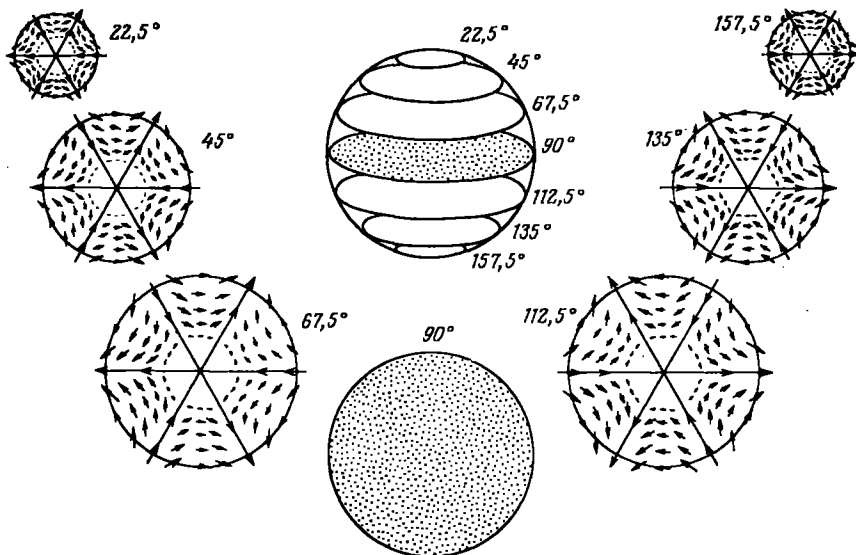


Рис. 6.3. Схема, поясняющая смысл используемых обозначений и понятие неоднородной прецессии спинов [6.4]. Представлена уокеровская мода (4, 3, 0) для сферы. Показаны мгновенные положения векторов радиочастотной намагниченности в плоскостях, перпендикулярных постоянному магнитному полю.

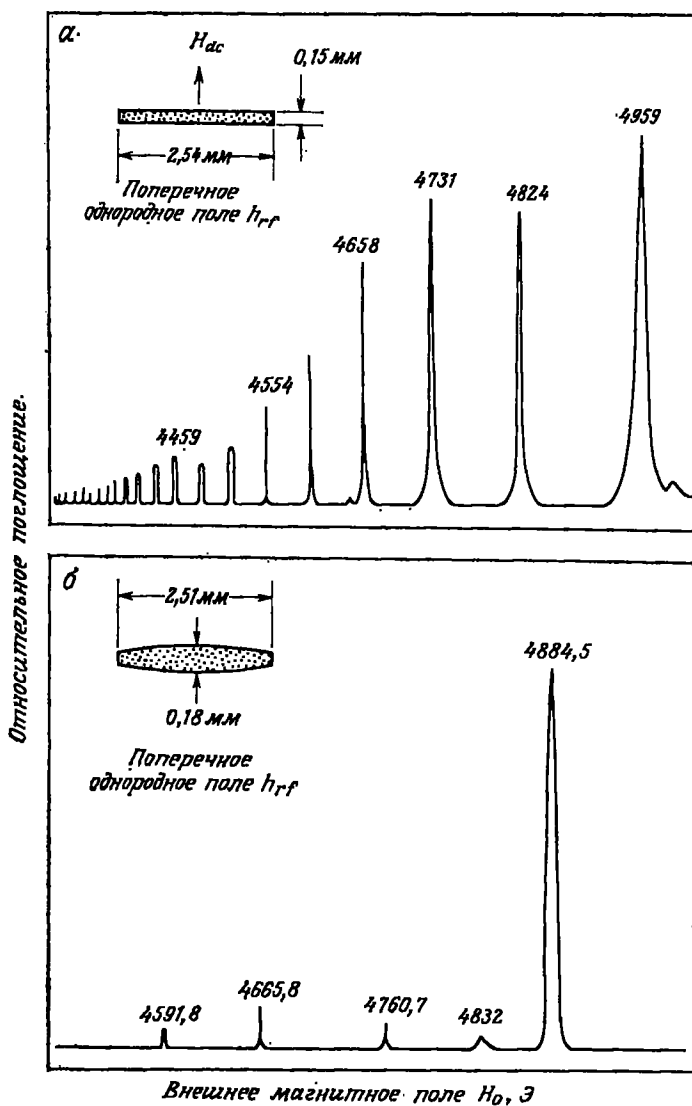


Рис. 6.4. Спектр поглощения диска из железо-иттриевого граната. При острых краях образца (а) возникают неоднородные поля, которые возбуждают много мод. Скругление краев (б) приводит к подавлению мод [6.6].

где

$$\mu = 1 + \frac{4\pi\gamma^2 M_0 H_i}{\gamma^2 H_i^2 - \omega^2} \quad (6.53)$$

и

$$\kappa = \frac{4\pi\gamma M_0 \omega}{\gamma^2 H_i^2 - \omega^2}. \quad (6.54)$$

Если ввести магнитный скалярный потенциал ϕ , определяемый условием $\mathbf{H} = \nabla\phi$, то уравнения Максвелла примут вид

$$\mu \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{внутри}),$$

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (\text{снаружи}). \quad (6.55)$$

Решение уравнений (6.55) для эллипсоидального образца дает так называемые *магнитостатические*, или *уокеровские*, моды. Эти колебания характеризуются не компонентами k_x , k_y , k_z , а числами n , m , r . Например, на рис. 6.3 показаны колебания (4, 3, 0). Так как при этих колебаниях распределение намагниченности неоднородно, их можно возбудить неоднородным микроволновым полем. Так, если образец очень велик или смонтирован на диэлектрической подложке, возникающая неоднородность поля может оказаться достаточной для возбуждения магнитостатических колебаний. Таким путем и были обнаружены эти колебания [6.5]. Типичный спектр поглощения показан на рис. 6.4.

Заметим, что, как видно из рис. 6.2, спектр магнитостатических мод простирается выше спектра спиновых волн, если последний экстраполировать в длинноволновую область. Природа таких колебаний стала ясна после работы Дэймона и Эшбаха [6.7], которые рассчитали магнитостатические моды в тонкой пластине, намагниченной вдоль своей плоскости. Моды, лежащие вне области спиновых волн, отвечают *поверхностным* волнам, т. е. волнам, амплитуды которых максимальны на поверхности и которые экспоненциально затухают внутри слоя, как показано на рис. 6.5. Интересная особенность таких волн состоит в том, что при перемене направления распространения максимум амплитуды переходит с одной поверхности на противоположную. Таким образом, оказывается, что по одной сто-

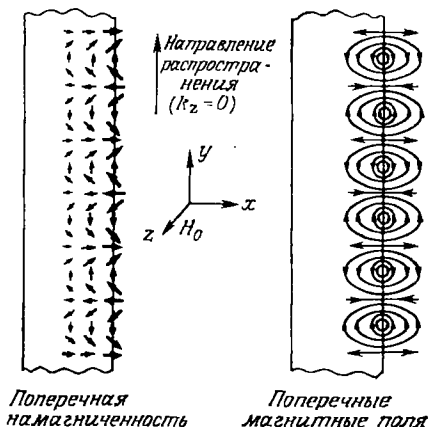


Рис. 6.5. Амплитуды коротковолновой поверхностной волны с $k_z = 0$.

роне пластины распространяются поверхностные волны только в одном направлении относительно направления приложенного поля.

6.2.3. СОЛИТОНЫ

Волновое уравнение синус-Гордона $\varphi_{zz} - \varphi_{tt}/c^2 = m^2 \sin \varphi$ описывает разные физические явления. Имеются разные типы решений: неограниченные (в пространстве) колебания, ограниченные колебания конечной амплитуды, называемые «двойниками»¹⁾,



Рис. 6.6. Схематическое изображение солитона в легкоплоскостном ферромагнетике.

и решения с фиксированной амплитудой «ступеньки» («kink»), соответствующей изменению φ на 2π , которые распространяются без изменений и называются солитонами. При некоторых условиях уравнения движения для магнитных систем сводятся к уравнению синус-Гордона. Решения для неограниченных колебаний соответствуют тогда спиновым волнам, а солитоны отвечают стенкам магнитных доменов (рис. 6.6). В случае трех измерений энергия солитона или доменной стенки значительно больше $k_B T$, однако в одномерном случае энергия солитонов сравнима с $k_B T$ и солитоны ведут себя как элементарные возбуждения. Наличие солитонов в линейной цепочке CsNiF_3 было обнаружено в опытах по квазиупругому рассеянию нейтронов [6.8] и по измерениям удельной теплоемкости [6.9].

6.2.4. ТЕПЛОВЫЕ МАГНОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

К счастью, плотность спин-волновых мод намного превышает плотность магнитостатических мод, так что большую часть свойств магнитных материалов можно понять, рассматривая только более простые спин-волновые моды. Важность понятия спиновых волн для описания низкотемпературных свойств ферромагнетиков впервые отметил Блох [6.10]. Рассмотрим сначала намагниченность насыщения. В области спиновых волн она дается формулой

$$\begin{aligned} M(T) &= -\frac{g\mu_B}{V} \sum_i \langle S_i^z \rangle = \frac{g\mu_B}{V} \sum_i (S - \langle n_i \rangle) = \\ &= M(0) - \frac{g\mu_B}{V} \sum_k \langle n_k \rangle. \end{aligned} \quad (6.56)$$

¹⁾ Двойники (breathers) с большой амплитудой представляют собой суперпозицию солитона и антисолитона. — *Прим. перев.*

В принципе в любой данной моде число магнонов не ограничено. Их равновесные числа заполнения задаются *распределением Бозе—Эйнштейна*:

$$\langle n_k \rangle = 1 / [\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1]. \quad (6.57)$$

Поскольку большинство колебаний лежит в обменной области спектра, мы можем пренебречь дипольными эффектами. Тогда a_k представляют собой нормальные колебания, и нам не нужно переходить к операторам α_k . Используя разложение (6.26) по малым k и пренебрегая внешним полем, получаем

$$\hbar\omega_k = Dk^2, \quad (6.58)$$

где, например, для простой кубической решетки $D = 2JSa^2$. Сумму по k можно заменить теперь интегралом; в результате имеем

$$M(0) - M(T) = -\frac{g\mu_B}{V} \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\exp(Dk^2/k_B T) - 1}. \quad (6.59)$$

Последний интеграл можно записать в безразмерном виде:

$$\int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\exp(Dk^2/k_B T) - 1} = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}. \quad (6.60)$$

Вычисление интеграла можно упростить, если использовать ряд

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{r=1}^\infty e^{-rx}. \quad (6.61)$$

В результате намагниченность принимает вид

$$M(0) - M(T) = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{g\mu_B}{M(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{3/2} T^{3/2}, \quad (6.62)$$

где ζ — римановская ζ -функция.

Это соотношение известно как *закон Блоха* $T^{3/2}$. Тот факт, что он точно описывает намагниченность при низких температурах, как видно из рис. 6.7, говорит о важности таких коллективных колебаний. Если в дисперсионном соотношении оставить члены порядка k^4 , k^6 и т. д., то они приведут в выражении для намагниченности к членам, изменяющимся по закону соответственно $T^{5/2}$, $T^{7/2}$ и т. д. Если бы были существенны только одночастичные возбуждения, то намагниченность при низких температурах менялась бы экспоненциально с энергией активации порядка обменной энергии.

Вклад спиновых волн в выражение для удельной теплоемкости описывается выражением

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_k \hbar\omega_k \langle n_k \rangle. \quad (6.63)$$

В том же приближении, в котором была получена намагниченность, из выражения (6.63) получаем

$$C_V = \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) k_B \left(\frac{k_B}{4\pi D}\right)^{3/2} T^{3/2}. \quad (6.64)$$

До сих пор мы рассматривали линейную задачу, т. е. ограничивались только теми членами в гамильтониане, которые содер-

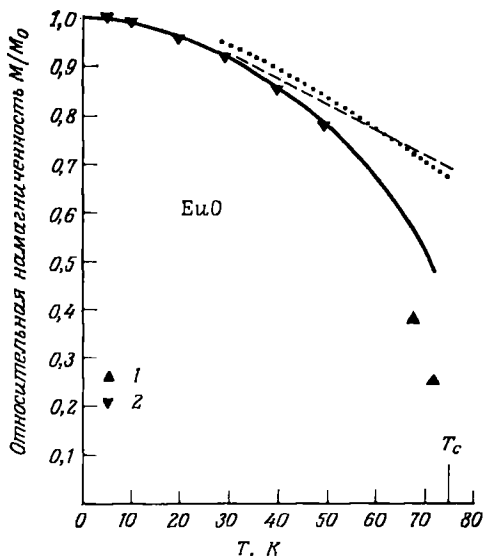


Рис. 6.7. Температурная зависимость намагниченности для EuO . Сплошная кривая получена по теории спиновых волн, учитывающей эффекты динамического взаимодействия между парами магнонов и последующую перенормировку энергий спиновых волн, использованных для оценки числа магнонов. Штриховая кривая соответствует невзаимодействующим спиновым волнам, а пунктирная — обычному разложению в ряд по членам вида $T^{3/2}$ и $T^{5/2}$. Экспериментальные точки: 1 — данные, скорректированные для бесконечного внешнего поля; 2 — данные, скорректированные для нулевого поля [6.11].

жали квадратичные произведения магнонных операторов и, таким образом, могли быть преобразованы в набор невзаимодействующих гармонических осцилляторов. Наличие членов более высокого порядка соответствует взаимодействию этих осцилляторов. Такое взаимодействие существенно сказывается на некоторых свойствах упорядоченных систем.

Нелинейные члены наиболее низкого порядка, обусловленные изотропным обменным взаимодействием, представляют собой четырехмагнонные члены вида

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ex}}^{(4)} = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} [J(\mathbf{k}) + J(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') - 2J(\mathbf{k} - \mathbf{k}'')] \times \\ & \times a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}''} a_{\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''}. \end{aligned} \quad (6.65)$$

Влияние таких спин-волновых взаимодействий на намагниченность впервые исследовал Дайсон [6.12], который показал, что наряду с членами, рассмотренными выше, в выражении $M(0) - M(T)$ имеются члены, пропорциональные $T^{5/2}$. Хотя экспериментально пока невозможно отличить этот вклад от вкладов, пропорциональных $T^{3/2}$ и $T^{5/2}$, результат Дайсона тем не менее имеет важное

теоретическое значение в том смысле, что любой другой способ вычисления $M(T)$ при низких температурах должен приводить к нему же.

Величина, которая непосредственно изменяется за счет нелинейных членов в выражении (6.65), — это частота магнона. Рассмотрим только обменное взаимодействие. В линейном приближении частота магнона, определяемая выражением (6.26), не зависит от температуры. Используя приближение случайных фаз и учитывая взаимодействие лишь с ближайшими соседями, выражение (6.65) можно представить в виде

$$-(2zJS^2N)^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \sum_{\mathbf{k}'} \omega_{\mathbf{k}'} \langle n_{\mathbf{k}'} \rangle. \quad (6.66)$$

Если прибавить это выражение к линейной части $\sum \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ и минимизировать свободную энергию по $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$, то получим выражение вида (6.57), но со следующей перенормированной частотой:

$$\omega_{\mathbf{k}}(T) = \omega_{\mathbf{k}} \left[1 - (zJS^2N)^{-1} \sum_{\mathbf{k}'} \omega_{\mathbf{k}'} \langle n_{\mathbf{k}'} \rangle \right]. \quad (6.67)$$

Сумма в последнем выражении представляет собой полную энергию системы спиновых волн. С повышением температуры эта энергия увеличивается, а частоты спиновых волн уменьшаются. Такое уменьшение частот наблюдалось экспериментально с помощью рассеяния нейтронов, о чем мы будем говорить в гл. 8.

Нелинейные члены играют важную роль также в релаксационных явлениях. Рассмотрим, например, нелинейные члены низшего порядка, обусловленные дипольным взаимодействием. Это трехмагнонные члены вида

$$\mathcal{H}_{\text{dip}}^{(s)} = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mathbf{k} \neq 0}} (g_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}^{\dagger} + g_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}), \quad (6.68)$$

где

$$g_{\mathbf{k}} = -\frac{4\pi}{V} \sqrt{2NS} g^2 \mu_B^2 \cos \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} \exp(i\phi_{\mathbf{k}}). \quad (6.69)$$

Так как $\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ соответствует рождению магнона с волновым вектором $\mathbf{k}$, а $\alpha_{\mathbf{k}}$ — уничтожению магнона с волновым вектором $\mathbf{k}$, процессы, описываемые членами (6.68), схематически можно изобразить диаграммами, представленными на рис. 6.8. На рис. 6.8, а изображено слияние магнона $\mathbf{k}$ с магномом $\mathbf{k}'$, в результате которого рождается третий маггон $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$. Процессы такого типа создают релаксационный канал для магнона $\mathbf{k}$ (или $\mathbf{k}'$).

Эффект обменного сужения, который мы рассматривали в гл. 5, очень резко выражен в ферромагнетике. Происхождение этого сужения связано с тем, что, когда спектр частот эффективного поля очень широк, на релаксацию влияет лишь узкая полоса почти вырожденных колебаний. При таком условии скорость

релаксации можно вычислить с помощью нестационарной теории возмущений. Это особенно удобный способ вычисления скорости магнной релаксации. Для иллюстрации используемого приближения рассмотрим трехмагнный процесс, показанный на рис. 6.8. Если предположить, что числа заполнения магнов

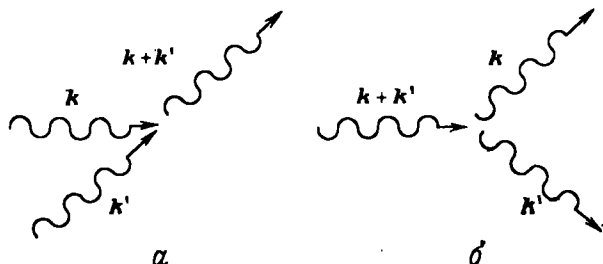


Рис. 6.8. Схемы трехмагнных процессов: слияния магнов (а) и распада магнов (б).

после возмущения экспоненциально релаксируют к своему равновесному значению $\langle n_k \rangle$, то скорость релаксации η_k можно определить с помощью кинетического уравнения

$$\frac{dn_k}{dt} = -\eta_k (n_k - \langle n_k \rangle). \quad (6.70)$$

С другой стороны, скорость изменения числа магнов в состоянии k описывается уравнением

$$\frac{dn_k}{dt} = W_{n_k \rightarrow n_k+1} - W_{n_k \rightarrow n_k-1}, \quad (6.71)$$

где W — вероятность перехода в единицу времени. Для трехмагнного взаимодействия (6.68) она имеет вид

$$W_{n_k \rightarrow n_k+1} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k'} |g_k^* + g_{k'}^*|^2 (n_k + 1) (n_{k'} + 1) \times \\ \times n_{k+k'} \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{k+k'}) \quad (6.72)$$

(соответствующие вычисления можно найти в книге [6.13, § 5.3]).

В результате оказывается, что скорость релаксации, определяемая трехмагнным процессом слияния для малых волновых векторов, пропорциональна величине волнового вектора и линейно изменяется с температурой. Эти особенности, так же как и порядок величины, прекрасно согласуются с экспериментальными значениями η_k в ферромагнитном диэлектрике — железиттриевом гранате. Рассматриваемый процесс не вызывает релаксации колебаний с $k = 0$, т. е. ферромагнитного резонанса. По-видимому, для таких колебаний механизм релаксации связан главным образом с неоднородностью поверхности и самого образца.

6.2.5. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

При $k \neq 0$ длины волн магнонов настолько малы, что их нельзя непосредственно возбудить электромагнитным полем. Однако имеется целый ряд механизмов, обуславливающих их возбуждение косвенным путем. Некоторые из этих механизмов основаны на нелинейных эффектах, обсуждавшихся выше. Рассмотрим, например, трехмагнонные члены в выражении (6.68), для которых $k' = -k$, т. е.

$$\sum_k (g_k \alpha_k \alpha_{-k} \alpha_0^\dagger + g_k^* \alpha_k^\dagger \alpha_{-k}^\dagger \alpha_0).$$

Эти члены описывают релаксацию колебаний с $k = 0$, или однородной прецессии, путем распада на два магнона с равными, но

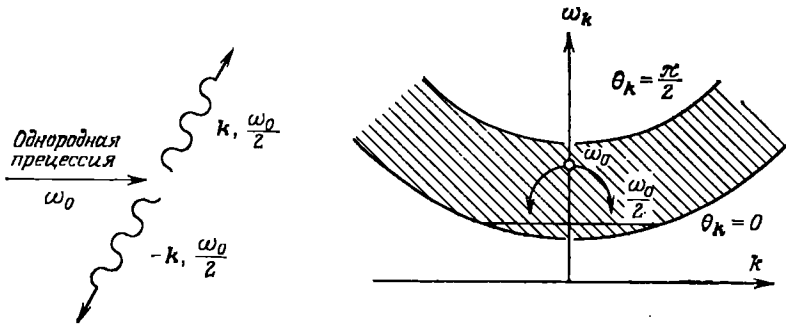


Рис. 6.9. Изображение суловской неустойчивости первого порядка, при которой магноны однородной прецессии распадаются на пары $(k, -k)$.

противоположно направленными волновыми векторами. Поскольку в таком процессе должна сохраняться энергия, конечные магноны будут иметь частоту $\omega_0/2$ каждый, как показано на рис. 6.9.

Характерная особенность рассматриваемого процесса заключается в его нелинейности. Иными словами, скорость, с которой однородная прецессия распадается на два магнона, зависит от чисел заполнения $\langle n_k \rangle$ конечного состояния магнона, как видно, например, из выражения (6.72). Числа заполнения, однако, зависят как от скорости релаксации магнона η_k , так и от амплитуды однородной прецессии $\langle n_0 \rangle$, определяющей процесс распада. Существует критическое значение $\langle n_0 \rangle$, при котором в единицу времени рождается больше магнонов с волновым вектором k , чем их убывает за счет релаксации. С этого момента число магнонов $\langle n_k \rangle$ резко возрастает, что влечет за собой соответствующее увеличение скорости релаксации однородной прецессии. Поскольку амплитуда однородной прецессии $\langle n_0 \rangle$ пропорциональна амплитуде возбуждающего микроволнового поля H_1 , этот процесс проявляется в явлении насыщения. Однако оказывается, что поле,

при котором начинается насыщение, меньше поля, связанного с продольным временем релаксации T_1 (см. разд. 5.1.4). Такое «преждевременное» насыщение в ферритах впервые наблюдалось Бломбергенем и Дэймоном в 1952 г., что открыло эру исследования нелинейных явлений в микроволновых ферритах [6.14]. Объяснение такого насыщения было дано Сулом [6.15], и оно получило название *суловской неустойчивости первого порядка*. Имеется также суловская неустойчивость второго порядка, обусловленная членами вида $\alpha_k^\dagger \alpha_{-k}^\dagger \alpha_0 \alpha_0$ в (6.65), в которых *два* магнона одно-родной прецессии распадаются на магнонную пару $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$.

Так как все эти процессы зависят от скорости релаксации магнона η_k , они могут служить для измерения последней величины. Однако иногда бывает трудно определить экспериментально возникновение неустойчивостей. Самое точное значение η_k получено при использовании так называемой параметрической *неустойчивости при параллельной накачке*. При параллельной накачке, как показывает само название, микроволновое магнитное поле $H_1 \cos \omega t$ прикладывается параллельно постоянному магнитному полю. С помощью выражения (6.18) находим, что гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_1 = -g\mu_B H_1 \cos \omega t \sum_k a_k^\dagger a_k. \quad (6.73)$$

Мы видели, что из-за наличия дипольного взаимодействия a_k не являются нормальными колебаниями. Если мы, используя выражение (6.46), выразим взаимодействие через нормальные колебания α_k , то получим члены вида

$$g\mu_B H_1 \cos \omega t \sum_k \frac{|B_k|}{\omega_k} \exp(i2\phi_k) \alpha_k^\dagger \alpha_{-k}^\dagger. \quad (6.74)$$

Эти члены соответствуют рождению пары магнонов $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$. И снова, поскольку процесс нелинеен, скорость, с которой энергия переходит в магноны, зависит от их чисел заполнения $\langle n_k \rangle$. Последние в свою очередь определяются как амплитудой возбуждающего поля, так и скоростью релаксации η_k . Когда скорость возбуждения превышает скорость релаксации, число заполнения магнонов становится очень большим, что приводит к увеличению поглощения. Порог такого процесса определяется формулой

$$(H_1)_{\text{crit}} = \min \left(\frac{2\omega\eta_k}{\gamma\omega_M \sin^2 \theta_k} \right), \quad (6.75)$$

где $\min$ означает минимальное значение данной величины.

Отметим, что магноны, распространяющиеся перпендикулярно постоянному полю и, следовательно, имеющие наибольшую эллиптичность, становятся нестабильными раньше всех. Поскольку

ниже порога поглощения практически отсутствует, появление его позволяет произвести точное определение скорости релаксации спиновых волн η_k .

6.2.6. ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Инфракрасное поглощение [6.16]. Имеются и другие механизмы возбуждения магнонов, в которых не участвуют нелинейные процессы. Рассмотрим, например, антиферромагнетик MnF_2 . Основное состояние иона Mn^{2+} представляет собой орбитальный

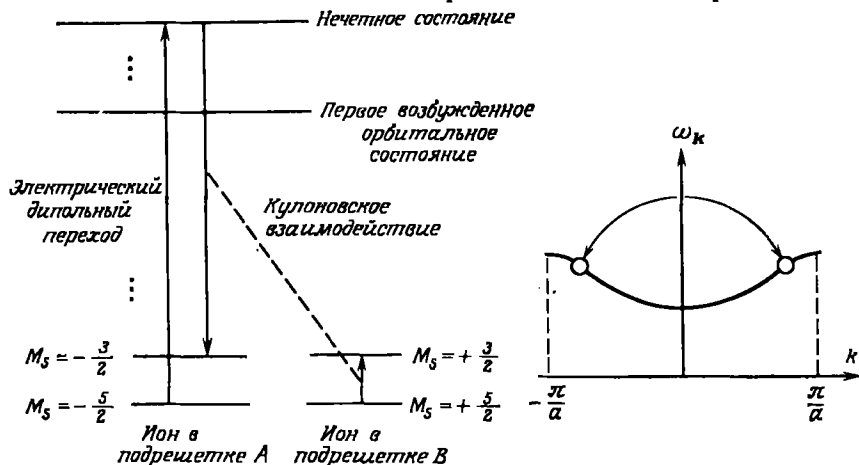


Рис. 6.10. Механизм возбуждения двух магнонов.

синглет. Однако, поскольку $S = 5/2$, имеются шесть спиновых состояний, которые в магнитно-упорядоченном кристалле расщеплены обменным взаимодействием. Ионы, образующие, скажем, подрешетку *A*, имеют в основном состоянии $M_S = -5/2$, тогда как подрешетку *B* образуют ионы с $M_S = +5/2$. Магнонная пара $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ может родиться в процессе, изображенном на рис. 6.10. Сначала приложенное излучение вызывает *электрический дипольный переход* одного из ионов Mn^{2+} на более высокий уровень. Поскольку этот процесс виртуальный, в нем не должна сохраняться энергия. Однако в нем должна сохраняться четность. Отсюда следует, что четность нового состояния должна быть противоположна четности основного состояния. Далее, в результате кулоновского взаимодействия между данным ионом и соседними ионами противоположной подрешетки возбужденный ион переходит в первое возбужденное *спиновое* состояние ($M_S = -3/2$); одновременно и второй ион переходит в первое возбужденное спиновое состояние ($M_S = +3/2$). В результате остаются два отклоненных спина. Так как может возбудиться любая пара ионов, конечное состояние будет линейной комбинацией подобных пар-

ных возбуждений. В итоге возбуждаются два магнона. Коэффициент поглощения при таком процессе пропорционален плотности конечных состояний. Поскольку плотность магнанных состояний максимальна на границе зоны Бриллюэна, поглощение максимально при частоте, примерно вдвое превышающей предельную частоту магнона в зоне Бриллюэна, что соответствует инфракрасным частотам. Однако точная форма линии поглощения усложняется взаимодействием между двумя образующимися магнонами.

Магнанные крылья в спектре спиновых волн [6.17]. Наряду с двухмагнанным инфракрасным поглощением имеется *экситон-магнانونное поглощение* в оптической области. В этом процессе ион

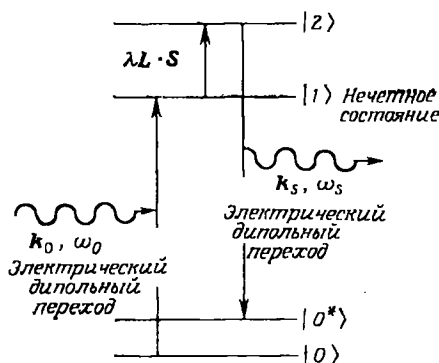


Рис. 6.11. Схематическое изображение вклада процесса возбуждения в магнانونное рассеяние. Электрические дипольные переходы являются виртуальными в том смысле, что в них энергия не сохраняется, т. е. $E_1 - E_0 \neq \hbar \omega_0$.

подрешетки A на рис. 6.10 оказывается в первом возбужденном орбитальном состоянии, а не в первом возбужденном спиновом состоянии. Затем орбитальное возбуждение распространяется по решетке, образуя так называемый *экситон Френкеля*. Частота поглощения, обусловленного таким процессом, равна приблизительно сумме частот экситона и магнона. Для MnF_2 частота, соответствующая первому возбужденному орбитальному состоянию, лежит в зеленой части оптического спектра. Поглощение, обусловленное переходом отдельного иона Mn^{2+} в это состояние, представляет собой слабый магнитно-дипольный переход. Экситон-магнانونное поглощение проявляется в виде несколько более сильной электро-дипольной боковой линии, смещенной в сторону более высоких частот от «немагннной» линии.

Рассеяние света [6.18]. Магноны могут также возбуждаться при рассеянии света; один из механизмов такого рассеяния показан на рис. 6.11. Падающий фотон виртуально поглощается при электро-дипольном переходе, затем спин-орбитальное взаимодействие перебрасывает спин в возбужденное состояние, виртуально испускается другой фотон, и система переходит в состояние со спиновым возбуждением. Макроскопически это приводит

к вкладу в диэлектрическую проницаемость, который зависит от намагниченности или спиновой плотности

$$\epsilon^{\alpha\beta} = \epsilon_0 \delta_{\alpha\beta} + \delta\epsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)). \quad (6.76)$$

Зависящую от спина часть можно разложить в ряд по спиновой плотности:

$$\delta\epsilon^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} K_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (6.77)$$

Для кубической решетки $K_{\alpha\beta\gamma} = \pm K$, если все индексы различны, и нуль в остальных случаях. Для процесса, изображенного на рис. 6.11, значение K было бы пропорционально величине

$$\frac{\lambda \langle 0^* | \beta | 2 \rangle \langle 2 | L_{\gamma} | 1 \rangle \langle 1 | \alpha | 0 \rangle}{(E_1 - E_0)(E_2 - E_0)}. \quad (6.78)$$

Магнитооптические эффекты описываются статическими членами в $\delta\epsilon$, в то время как рассеяние света определяется вкладом флуктуаций. В случае кубической решетки магнитооптический эффект и рассеяние света определяются одним и тем же параметром K .

Чтобы исследовать зависимость рассеяния света от магнитных флуктуаций, рассмотрим падающую волну

$$\mathcal{E}_{\text{inc}}^{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_0^{\alpha} \exp[i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t)]. \quad (6.79)$$

Полное электрическое поле внутри среды складывается из поля падающей волны $\mathcal{E}_{\text{inc}}$ и поля рассеянной волны $\mathcal{E}_{\text{scat}}$:

$$\mathcal{E}^{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_{\text{inc}}^{\alpha}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{E}_{\text{scat}}^{\alpha}(\mathbf{r}, t). \quad (6.80)$$

Оно связано с вектором индукции соотношением

$$\mathbf{D}^{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \epsilon^{\alpha\beta} \mathcal{E}^{\beta}(\mathbf{r}, t). \quad (6.81)$$

Предполагая, что $\delta\epsilon^{\alpha\beta}$ и $\mathcal{E}_{\text{scat}}^{\alpha\beta}$ малы, и линеаризуя уравнение Максвелла, получим неоднородное волновое уравнение для $\mathcal{E}_{\text{scat}}^{\alpha\beta}$, в котором член вынуждающий силы, или источник, содержит произведение $\delta\epsilon^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \mathcal{E}_{\text{inc}}^{\beta}(\mathbf{r}, t)$. Поле на детекторе получаем, умножая выражение для источника на так называемую функцию Грина волнового уравнения (функцию, описывающую распространение возмущения) и интегрируя по всем координатам и времени:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{scat}}^{\alpha}(\mathbf{r}, t) \sim & \left(\frac{\omega_0}{c}\right)^2 \int d\mathbf{r}' \int dt' G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \delta\epsilon^{\beta\gamma}(\mathbf{r}', t') \times \\ & \times \mathcal{E}_{\text{inc}}^{\gamma}(\mathbf{r}', t'). \end{aligned} \quad (6.82)$$

Чтобы получить интенсивность, нужно возвести это выражение в квадрат и выполнить усреднение $\langle \dots \rangle$ по всем флуктуациям $\delta\epsilon$, в результате чего появится корреляционная функция

$$\langle \delta\epsilon^{\beta\gamma}(\mathbf{r}, t) \delta\epsilon^{\beta\gamma}(\mathbf{r}', t') \rangle. \quad (6.83)$$

Если имеется однородность по пространству и по времени, то эта функция зависит только от разностей $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и $t - t'$. Учитывая зависимость G и $\mathcal{E}_{\text{inc}}$ от пространственных координат и времени, получаем, например, что в случае, когда падающий свет поляризован в направлении оси z , интенсивность поляризованного в на-

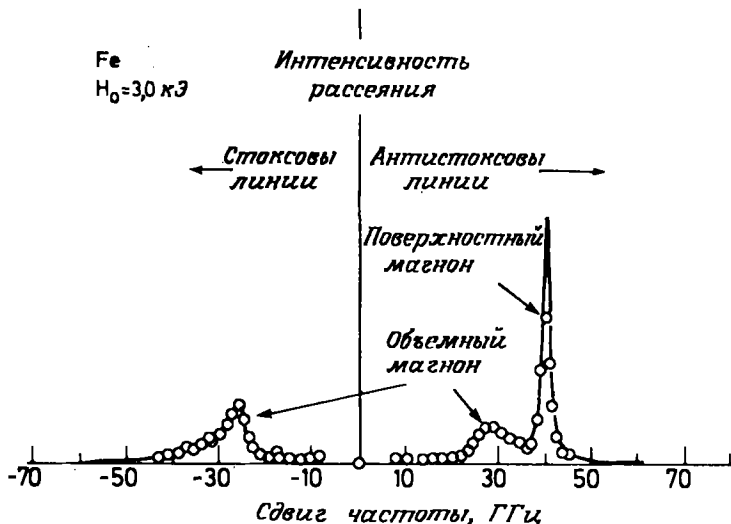


Рис. 6.12. Бриллюэновский спектр света, рассеянного магнонами в железе.

правлении оси x рассеянного света определяется выражением

$$\int d\mathbf{r} \int dt e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t)} \langle S_y(\mathbf{r}, t) S_y(0, 0) \rangle, \quad (6.84)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$ — переданный импульс, а $\Omega = \omega_s - \omega_0$ — энергия возбуждения. Наибольшую величину переданный импульс имеет для рассеяния назад

$$q_{\text{max}} = 2|\mathbf{k}_0| = \frac{2n\omega_0}{c}. \quad (6.85)$$

Для типичных оптических частот q_{max} имеет порядок $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Эту величину следует сравнить с волновым вектором зоны Бриллюэна, $q_{\text{BZ}} \sim 3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$; таким образом, рассеяние света происходит только на очень длинноволновых возбуждениях. Если частоты превышают 1 см^{-1} , мы говорим о рамановском рассеянии; рассеяние при более низких частотах называют бриллюэновским ¹⁾. Различие между ними в значительной степени основывается на различии в экспериментальной технике.

Если мы разложим корреляционную функцию $\langle S_y(\mathbf{r}, t) \times S_y(0, 0) \rangle$ по введенным выше спиновым волнам, то получим

¹⁾ В советской литературе чаще используются термины: комбинационное рассеяние и рассеяние Бриллюэна — Мандельштама. — Прим. перев.

два члена: $\langle a_q a_q^\dagger \rangle = n_q + 1$ и $\langle a_q^\dagger a_q \rangle = n_q$. Первый член отвечает рождению спиновой волны, а рассеянный свет, интенсивность которого пропорциональна $n_q + 1$, имеет частоту $\omega_0 - \Omega_q$ и называется стоксовой линией. Второй член соответствует антистоксовой линии с частотой $\omega_0 + \Omega_q$.

Спектр света, рассеянного на железе, представлен на рис. 6.12. Интенсивность поверхностной моды относительно велика из-за сравнительно малой глубины скин-слоя. Как мы видим, поверхностная мода возникает только с одной стороны от возбуждающей частоты (в данном случае с антистоксовой), что является прямым следствием невязанности для поверхностных магнонов, о которой говорилось выше.

6.2.7. ВЫСОКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Мы видели, насколько эффективно использование спин-волновой концепции для описания низкотемпературных свойств магнитно-упорядоченных систем. Однако вблизи температуры перехода, и особенно выше ее, время жизни спиновых волн становится столь малым, что их применение бесполезно. При очень высоких температурах применимо приближение функции релаксации, развитое в гл. 5. Там мы нашли, что сильная обменная модуляция магнитного дипольного поля приводит в пределе больших времен к спин-спиновой корреляционной функции вида

$$\langle \mathcal{M}_x(t) \mathcal{M}_x \rangle_{T \rightarrow \infty} = \frac{1}{3} NS(S+1) g^2 \mu_B^2 \exp(i\omega_0 t) \times \\ \times \exp[-(2M_2/\omega_{\text{ex}})t], \quad (6.86)$$

где M_2 — второй момент Ван-Флека, а ω_{ex} характеризует скорость, с которой обменное взаимодействие модулирует дипольное поле. При решении задачи предполагалось, что обменная энергия мала по сравнению с зеемановской энергией. Когда обменная энергия очень велика, как в рассматриваемом нами теперь случае, становятся существенными недиагональные элементы матрицы диполь-дипольного взаимодействия. В результате величина $2M_2/\omega_{\text{ex}}$ в показателе экспоненты в выражении (6.86) умножается на множитель порядка 10/3 (для поликристаллического образца с кубической симметрией этот множитель равен точно 10/3).

Теория релаксационных явлений при конечных температурах в настоящее время еще только создается. Поэтому мы ограничимся лишь несколькими качественными замечаниями, чтобы дать представление о возникающих здесь проблемах (основная часть последующего обсуждения основана на работе [6.19]). Начнем с рассмотрения температурной зависимости второго момента, который при конечных температурах имеет вид

$$M_2 = - \frac{\langle [\mathcal{H}'_{\text{dip}}, \mathcal{M}_x]^2 \rangle}{\hbar^2 \langle \mathcal{M}_x^2 \rangle}, \quad (6.87)$$

где $\mathcal{H}'_{\text{дip}}$ определяется выражением (5.50). Вычисляя коммутатор и возводя его в квадрат, получим в числителе выражение, содержащее члены вида $\langle S_x^z S_m^y S_n^y \rangle$. Применяя приближение случайных фаз и используя флуктуационно-диссипационную теорему, которая при высоких температурах имеет вид

$$\langle \mathcal{M}_x^2 \rangle = 2\pi k_B T \chi(q=0, \omega=0),$$

получаем

$$M_2 = \frac{9g^2\mu_B^2 \sum_q |F(q)|^2 \langle S_z(q) S_z(-q) \rangle^2}{2\pi\hbar^2 k_B T \chi}, \quad (6.88)$$

где

$$F(q) = N g^2 \mu_B^2 \sum_r \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (6.89)$$

Из выражения (4.45) имеем

$$\langle S_z(q) S_z(-q) \rangle = \frac{k_B T V}{g^2 \mu_B^2} \chi(q, \omega=0). \quad (6.90)$$

Переходя в (6.88) от суммирования по q к интегрированию, найдем, что для ферромагнетиков второй момент зависит от температуры по закону $(T - T_C)^{1/2}$. Если бы ширина линии описывалась только вторым моментом, это означало бы, что линия парамагнитного резонанса сужается по мере приближения температуры к точке Кюри. Для антиферромагнетиков, однако, статическая восприимчивость в однородном поле не расходится. В результате второй момент возрастает с температурой пропорционально $(T - T_N)^{-1/2}$, где T_N — температура Нееля.

На этом дело еще не кончается, поскольку обменная частота также зависит от температуры. Обменная частота определяется выражением (5.64)

$$\langle \Delta\omega(\tau) \Delta\omega \rangle = M_2 (1 - \omega_{\text{ex}}^2 \tau^2). \quad (6.91)$$

В том же приближении, в котором было получено выражение (6.88), для (6.91) имеем

$$\langle \Delta\omega(\tau) \Delta\omega \rangle = \sum_q |F(q)|^2 \langle S_z(q, \tau) S_z(-q) \rangle^2. \quad (6.92)$$

Таким образом, обменная частота дается формулой

$$\begin{aligned} \omega_{\text{ex}}^2 = & -\frac{1}{M_2} \sum_q |F(q)|^2 \langle S_z(q) S_z(-q) \rangle \times \\ & \times \frac{d^2}{d\tau^2} \langle S_z(q, \tau) S_z(-q) \rangle. \end{aligned} \quad (6.93)$$

Как мы видим, в полученное выражение входит вторая производная корреляционной функции. Даже без вычисления указанной

величины, выражение (6.93) позволяет сделать важное заключение, что оно не расходится и не стремится к нулю при приближении температуры к критической.

Чтобы это увидеть, запишем производную корреляционной функции через операторы отдельных спинов в виде

$$\langle (d^2/d\tau^2) S_i^z(\tau) S_j^z \rangle e^{iq \cdot R_{ij}}.$$

Теперь применим полученное Кубо [6.20] термодинамическое соотношение, согласно которому эта производная пропорциональна величине $\langle [[\mathcal{H}_0, S_i^z], S_j^z] \rangle$. В силу свойств последнего коммута-

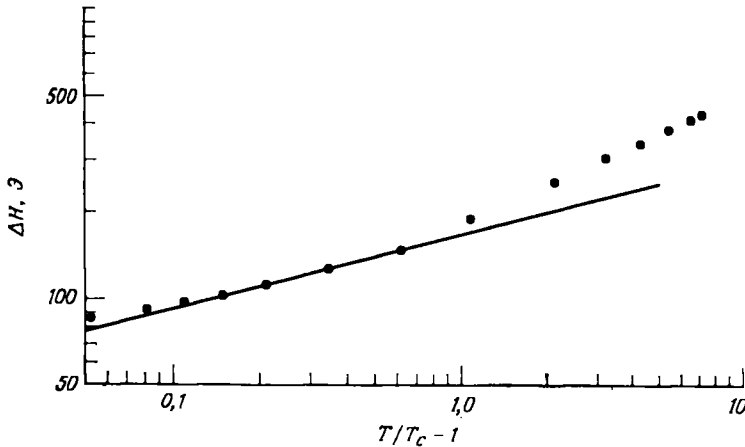


Рис. 6.13. Зависимость ширины линии от приведенной температуры для SrVg_3 . Сплошной кривой изображена величина, пропорциональная $[(T/T_c) - 1]^{1/4}$ [6.19].

тора производная корреляционной функции отлична от нуля только для спинов, расположенных очень близко друг к другу. Последнее в свою очередь означает, что корреляционная функция в (6.93), а также ее вторая производная не обнаруживают резкой температурной зависимости при приближении температуры к критической, так как она определяется только статическими корреляциями на малых расстояниях, которые не меняются резко вблизи критической точки. Приведенные рассуждения позволяют сделать вывод, что квадрат обменной частоты стремится к нулю тоже пропорционально $(T - T_c)^{1/2}$. Таким образом, если метод моментов адекватно описывает ферромагнетик в его парамагнитной области, то отсюда следует, что резонансная ширина линии испытывает обменное сужение при понижении температуры до точки Кюри по закону $(T - T_c)^{1/4}$. Такое поведение экспериментально подтверждено для ферромагнетика SrVg_3 , как видно из рис. 6.13.

Изложенные рассуждения велись в предположении, что приложенное поле равно нулю. В конечном поле расходимости замаскированы и нельзя ожидать простой степенной зависимости непосредственно вблизи T_c . Так как резонансная ширина линии обычно измеряется в конечных полях заметной величины, можно ожидать значительных отклонений от полученных простых со-

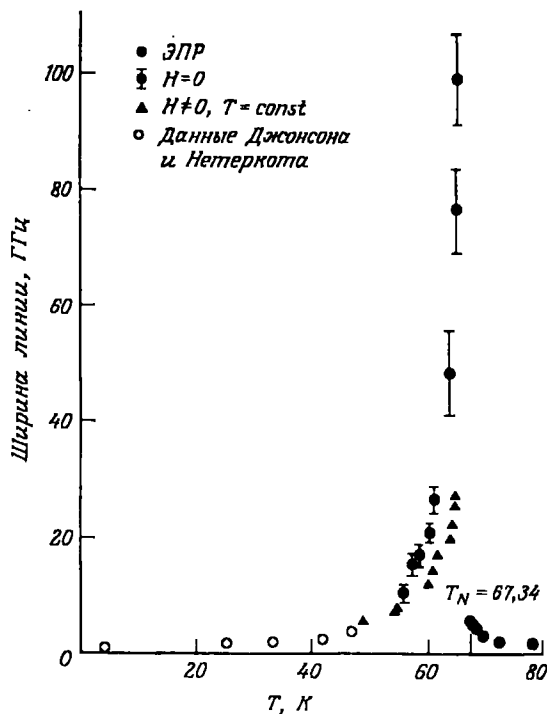


Рис. 6.14. Температурная зависимость ширины линии для MnF_2 [6.22]

отношений. В частности, ширина линии ферромагнитного резонанса не обращается в нуль при критической температуре, а в типичных случаях уменьшается лишь примерно на порядок от своего значения при высоких температурах (расчет для моментов, учитывающий конечную величину поля, приведен в работе [6.21]). В антиферромагнетиках понятие обменного сужения теряет смысл. Из наших простых соображений следует, что ширина линии должна стремиться к бесконечности по закону $(T - T_N)^{-1/4}$. Экспериментальные данные по MnF_2 , представленные на рис. 6.14, показывают, что в нулевом поле ширина линии фактически возрастает по закону $(T - T_N)^{-3/8}$.

6.3. МЕТАЛЛЫ

Рассмотрим теперь отклик ферромагнитного металла на зависящее от времени поле. Формализм ферми-жидкости, использованный в предыдущей главе для изучения отклика немагнитных металлов, в данном случае неприменим, поскольку теория ферми-жидкости основана на предположении, что спектр возбуждения квазичастиц расположен вблизи поверхности Ферми. Для ферромагнетиков такое предположение может оказаться неверным. Например, при перевороте спина квазичастицы на поверхности Ферми образующееся состояние квазичастицы, вообще говоря, не обязательно лежит близко от ферми-поверхности и поэтому имеет конечное время распада. По указанной причине используем рассмотренную нами в гл. 4 и 5 микроскопическую модель, которая характеризовалась взаимодействием в виде δ -функции. В гл. 5 мы получили следующее выражение для обобщенной восприимчивости:

$$\chi_{\rightarrow}(q, \omega) = \frac{2\mu_B^2 \Gamma(q, \omega)}{1 - 2\Gamma(q, \omega)}, \quad (6.94)$$

где

$$\Gamma(q, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}}{\hbar\omega - (\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\uparrow} - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow})}, \quad (6.95)$$

а $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}$ — энергия Хартри—Фока

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{I}{N} N_{\sigma}.$$

Добавление постоянной величины I к энергии не меняет разность в выражении для $\Gamma(q, \omega)$, поэтому мы можем записать

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{nI}{2} - \sigma \frac{nI}{2} \zeta, \quad (6.96)$$

где $\zeta = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/n$ — относительная намагниченность и $\sigma = \pm 1$. Для параболических энергетических зон значение $\Gamma(q, \omega)$ можно точно вычислить для $T = 0$:

$$\begin{aligned} \Gamma(q, \omega) = & -\frac{N(\epsilon_F)}{4\tilde{q}} \left\{ A(\tilde{q} - \tilde{\omega}/\tilde{q}) + \frac{1}{2} [A^2 + (\tilde{q} - \tilde{\omega}/\tilde{q})^2] \times \right. \\ & \times \ln \frac{\tilde{q} - \tilde{\omega}/\tilde{q} + A}{\tilde{q} - \tilde{\omega}/\tilde{q} - A} + B(\tilde{q} + \tilde{\omega}/\tilde{q}) + \\ & \left. + \frac{1}{2} [B^2 - (\tilde{q} + \tilde{\omega}/\tilde{q})^2] \ln \frac{\tilde{q} + \tilde{\omega}/\tilde{q} + B}{\tilde{q} + \tilde{\omega}/\tilde{q} - B} \right\}, \end{aligned} \quad (6.97)$$

где

$$\tilde{q} = q/2q_F, \quad \tilde{\omega} = (\omega - nI\zeta)/4\epsilon_F,$$

$$A = (1 + \zeta)^{1/3}, \quad B = (1 - \zeta)^{1/3}.$$

Поскольку $\ln z = \ln r + i\theta$, где $z = re^{i\theta}$, члены с логарифмами в (6.97) приводят при $\zeta \ll 1$ к четырем областям в $(\omega - q)$ -пло-

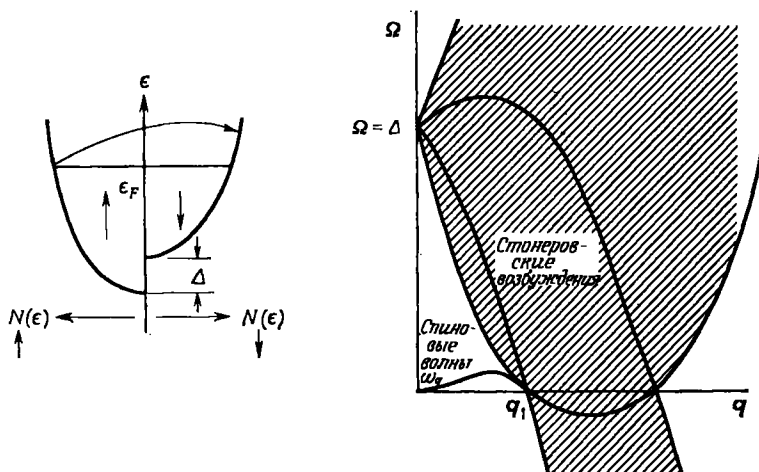


Рис. 6.15. Стонеровские возбуждения и спиновые волны на плоскости $\Omega - q$. Здесь $\Omega = \omega/4\epsilon_F$, а $\Delta = nI\zeta_0/4\epsilon_F$ — стонеровская щель.

скости. Три из них, для которых $\Gamma''(q, \omega) \neq 0$, соответствуют одночастичным состояниям с переворотом спина, или стонеровским возбужденным состоянием. На рис. 6.15 эти три области заштрихованы. В четвертой области $\Gamma''(q, \omega) = 0$. Поскольку

$$\chi''_{-+}(q, \omega) = \frac{2\mu_B^2 \Gamma''(q, \omega)}{[1 - 2I\Gamma'(q, \omega)]^2 + 4I^2 \Gamma''(q, \omega)^2}, \quad (6.98)$$

в пределе $\Gamma''(q, \omega) \rightarrow 0$ имеем

$$\chi''(q, \omega) \rightarrow \frac{\mu_B^2}{I} \delta[1 - 2I\Gamma'(q, \omega)]. \quad (6.99)$$

Из свойства δ -функции, $\delta(f(\omega)) = \delta(\omega - \omega_q) |\partial f / \partial \omega|_{\omega_q}^{-1}$, где ω_q определяется из уравнения $f(\omega_q) = 0$, следует, что восприимчивость имеет полюс при $\omega = \omega_q$. Этот полюс отвечает коллективным возбуждениям, или спиновым волнам.

Чтобы найти дисперсионное соотношение для этих спиновых волн, разложим $\Gamma'(q, \omega)$ в ряд для малых q и ω . Приравнивая результат разложения величине $1/2I$, окончательно получаем [6.23]

$$\begin{aligned} \hbar\omega(q) = \frac{1}{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} (n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{\mathbf{k}\downarrow}) \left(\mathbf{q} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right)^2 \epsilon_{\mathbf{k}} - \right. \\ \left. - \frac{N(n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow})}{I(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})} \left(\mathbf{q} \cdot \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.100)$$

Это выражение имеет такую же квадратичную зависимость от q , какую мы получили для спектра спиновых волн в ферромагнитном диэлектрике. Первый член в выражении (6.100) соответствует

дополнительной кинетической энергии, приобретаемой электронами при изменении направления их спинов, которое следует за макроскопическим направлением спина в спиновой волне. Можно показать [6.24], что эта величина всегда положительна и обращается в нуль в случае заполненной зоны. Второй член отвечает уменьшению кинетической энергии из-за отклонения

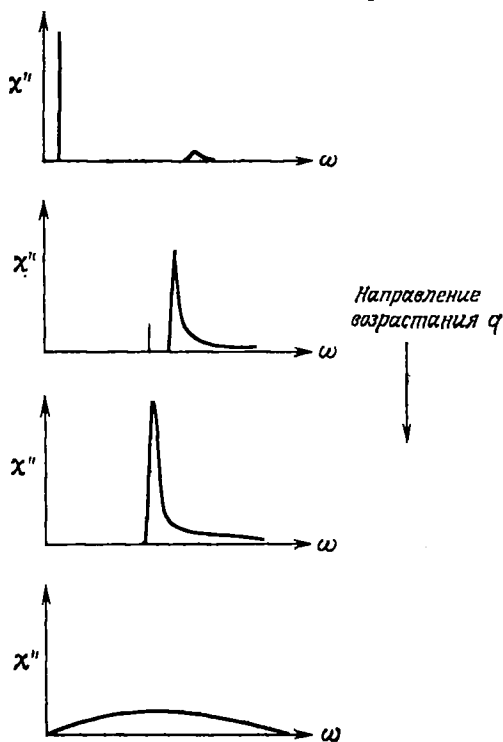


Рис. 6.16. Поведение спектральной функции $\chi''(q, \omega)$ при возрастании q в направлении q_1 (см. рис. 6.15).

спина электрона от плоскости, в которой изменяется намагниченность.

Из рис. 6.15 видно, что для тех волновых векторов, для которых существуют незатухающие спиновые волны, ненулевые значения $\Gamma''(q, \omega)$, соответствующие виртуальным стонеровским возбуждениям, дают вклад в $\chi''(q, \omega)$. Если мы сделаем вертикальный разрез в плоскости $\omega - q$ в направлении возрастания волновых векторов, то поведение восприимчивости будет таким, как показано на рис. 6.16 [6.25]. Спиновые волны сильно затухают по мере углубления в область стонеровских возбуждений. Это ограничивает возможность экспериментального наблюдения волн с относительно малыми волновыми векторами.

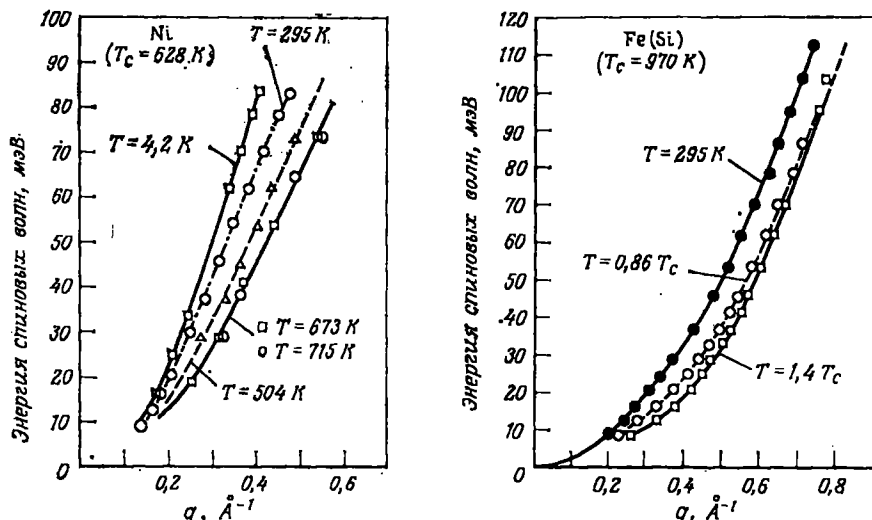


Рис. 6.17. Дисперсионные соотношения для спиновых волн в железе и никеле. Использовался сплав железа с кремнием, чтобы снизить температуру Кюри до удобной величины.

Обнаружено, что у большинства ферромагнитных металлов низкотемпературная намагниченность изменяется соответственно закону Блоха $T^{3/2}$. Обычно последнее обстоятельство рассматривается как указание на преобладание спиновых волн. Однако в слабых ферромагнетиках, таких, как ZrZn_2 , основную роль могут играть стонеровские возбуждения, дающие в намагниченности вклад T^2 .

Впервые спиновые волны в металле наблюдал Лауде, который исследовал неупругое рассеяние нейтронов на железе [6.26]. На рис. 6.17 представлены дисперсионные соотношения для спиновых волн в железе и никеле. Помимо подтверждения квадратичной зависимости от q , представленные здесь результаты демонстрируют интересную особенность спиновых волн, которая пока что полностью не понята, а именно существование спиновых волн немного *выше* точки Кюри.

Сиви и Танненвальд [6.27] наблюдали микроволновое возбуждение стоячих спиновых волн в тонкой пленке пермаллоя. Для изучения спиновых волн в металлах можно использовать также рассеяние света [6.28].

Глава 7

МАГНИТНЫЕ ПРИМЕСИ

Не будет, вероятно, преувеличением сказать, что вся имеющаяся информация о магнитных свойствах твердых тел получена при изучении растворенных в различных веществах магнитных ионов. Сказанное, во всяком случае, справедливо для диэлектриков, и в этом состоит причина исследования сплавов с малой концентрацией примесей. При обсуждении парамагнетизма мы рассматривали магнитные ионы, растворенные в решетке немагнитного диэлектрика. Теперь выясним, что произойдет, если ввести магнитные примеси в решетку *магнитного* диэлектрика. Мы определим некоторые общие понятия, полезные для понимания проблемы сплавов. Поскольку, по-видимому, легче представить себе закрепленные моменты, эти понятия удобнее ввести именно в такой модели. Позже мы вернемся к вопросу о магнитных примесях в *немагнитных* металлах.

7.1. ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Рассмотрим сначала примесный спин в ферромагнитном диэлектрике. Эта проблема давно изучается в рамках теории молекулярного поля. Однако первое точное рассмотрение эффектов локализованных магнонов при нуле температуры провели Вольфрам и Коллуэй [7.1]. Используя метод функций Грина, они рассмотрели условия существования локализованных колебаний ферромагнитно-взаимодействующих примесей в ферромагнитной решетке. Позже Хоун и др. [7.2] исследовали термодинамические свойства таких примесных уровней.

Для иллюстрации подхода к интересующей нас проблеме рассмотрим линейную цепочку с ферромагнитным основным состоянием. В отсутствие примесей изотропный обменный гамильтониан для такой цепочки спинов с учетом обменного взаимодействия с ближайшими соседями имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = -J \sum_n \sum_{\delta=\pm 1} S_n \cdot S_{n+\delta}. \quad (7.1)$$

Нам нужно определить собственные состояния этого гамильтониана, если в системе имеется один перевернутый спин. Для этой

цели введем полный набор ортогональных состояний с одним перевернутым спином

$$|n\rangle \equiv \frac{S_n^-}{\sqrt{2S}} |0\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (7.2)$$

При таком базисе матричные элементы гамильтониана $\mathcal{H}_0$ для полностью упорядоченного основного состояния будут иметь вид

$$\langle n | \mathcal{H}_0 | m \rangle = 4JS \Delta(n, m) - 2JS \sum_{\delta=\pm 1} \Delta(n, m + \delta), \quad (7.3)$$

где $\Delta(n, m)$ — дельта-функция Кронекера. Отметим, что состояния с перевернутым спином не являются собственными функциями оператора $\mathcal{H}_0$. Пусть $|k\rangle$ — собственное состояние гамильтониана $\mathcal{H}_0$, тогда

$$\mathcal{H}_0 |k\rangle = E_0(k) |k\rangle. \quad (7.4)$$

Выражая $|k\rangle$ через состояния с одним перевернутым спином и умножая на $\langle n|$, получаем систему из N однородных уравнений вида

$$[4JS - E_0(k)] \langle n | k \rangle - 2JS \sum_{\delta=\pm 1} \langle n + \delta | k \rangle = 0. \quad (7.5)$$

Если принять периодические граничные условия, то уравнения (7.5) будут иметь следующие решения:

$$\langle n | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna}, \quad (7.6)$$

где a — расстояние между спинами, а k — некоторое целое число, кратное $2\pi/Na$. Оно пробегает N значений в пределах от $-(\pi/Na)$ ($N-2$) до $+\pi/a$. Соответствующее собственное значение имеет вид

$$E_0(k) = 4JS (1 - \cos ka). \quad (7.7)$$

Это обычное дисперсионное соотношение для спиновых волн.

Заменим теперь спин l примесным спином S' , который имеет обменное взаимодействие J' со своими соседями в чистом веществе. Тогда гамильтониан будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (7.8)$$

где

$$\mathcal{H}_1 = 2 (JS_l - J'S_l) \sum_{\delta=\pm 1} S_{l+\delta}. \quad (7.9)$$

Матричные элементы оператора $\mathcal{H}_1$ по состояниям с одним перевернутым спином запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle = & -4JS^2 \rho \Delta(n, m) + 4JS\varepsilon \Delta(l, m) \Delta(n, m) + \\ & + 2JS\rho \sum_{\delta=\pm 1} \Delta(l+\delta, m) \Delta(n, m) - \\ & - 2JS\gamma \sum_{\delta=\pm 1} [\Delta(l+\delta, n) \Delta(l, m) + \\ & + \Delta(l, n) \Delta(l+\delta, m)], \end{aligned} \quad (7.10)$$

где

$$\rho = \frac{J'S' - JS}{JS}, \quad \varepsilon = \frac{J' - J}{J}, \quad \gamma = \frac{J'}{J} \sqrt{\frac{S'}{S}} - 1. \quad (7.11)$$

Переопределим $\mathcal{H}_0$ и $\mathcal{H}_1$, включив первый член выражения $\langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle$ в $\langle n | \mathcal{H}_0 | m \rangle$. Тогда $\langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle$ окажется $N \times N$ -матрицей, у которой все элементы равны нулю, кроме 3×3 -подматрицы вокруг узла l . Так как все узлы равноценны, мы можем положить $l = 2$. Тогда $\langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle$ примет вид

$$\langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle = 2JS \begin{bmatrix} \rho & -\gamma & 0 & | & 0 \\ -\gamma & 2\varepsilon & -\gamma & | & 0 \\ 0 & -\gamma & \rho & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & | & 0 \end{bmatrix}. \quad (7.12)$$

Пусть $|\Psi\rangle$ — собственное состояние системы в присутствии примеси. Его можно разложить по состояниям с одним перевернутым спином:

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle n | \Psi \rangle |n\rangle = \begin{bmatrix} \langle 1 | \Psi \rangle \\ \langle 2 | \Psi \rangle \\ \vdots \\ \langle N | \Psi \rangle \end{bmatrix}. \quad (7.13)$$

Тогда уравнение Шредингера примет матричную форму

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (7.14)$$

или

$$[I - (E - \mathcal{H}_0)^{-1} \mathcal{H}_1] |\Psi\rangle = 0, \quad (7.15)$$

где I — единичная $N \times N$ -матрица.

Удобно ввести оператор функции Грина:

$$G = 2JS (E - \mathcal{H}_0)^{-1}. \quad (7.16)$$

Используя эту гриновскую функцию, уравнение для собственного значения можно представить так:

$$[I - (2JS)^{-1} G \mathcal{H}_1] |\Psi\rangle = 0. \quad (7.17)$$

Исходя из конкретного вида оператора $\mathcal{H}_1$, можно заключить, что у матричного произведения $G \mathcal{H}_1$ отличны от нуля лишь элементы в первых трех столбцах. Это означает, что первые три компоненты $|\Psi\rangle$, соответствующие примеси и ее ближайшим соседям, можно вычислять независимо от других. Остальные компоненты легко найти из оставшихся уравнений. Таким образом, наша задача сводится к 3×3 -матричному уравнению

$$[I - (2JS)^{-1} G \mathcal{H}_1] |\psi\rangle = 0, \quad (7.18)$$

где I , G и $\mathcal{H}_1$ — теперь 3×3 -матрицы, а $|\psi\rangle$ состоит из первых трех компонент $|\Psi\rangle$.

Матричные элементы оператора G определяются выражением

$$G_{nm} = 2JS \left\langle n \left| \frac{1}{E - \mathcal{H}_0} \right| m \right\rangle. \quad (7.19)$$

Если состояния перевернутого спина выразить через собственные функции гамильтониана $\mathcal{H}_0$, то матричные элементы примут вид

$$G_{nm} = \frac{2JS}{N} \sum_k \frac{e^{ik(n-m)a}}{E - E_0(k)}. \quad (7.20)$$

Отметим, что G_{nm} зависит только от $|n - m|$. На этой стадии в нашей задаче имеются только три различных матричных элемента оператора G . Матричный элемент G_n , где $n \equiv |m - n|$, можно вычислить, заменяя сумму по k интегрированием. Введем безразмерную энергию

$$\mathcal{E} = \frac{E - 4JS}{4JS}; \quad (7.21)$$

тогда этот интеграл дает

$$G_n(\mathcal{E}) = \frac{(\sqrt{\mathcal{E}^2 - 1} - \mathcal{E})^n}{2\sqrt{\mathcal{E}^2 - 1}}. \quad (7.22)$$

Отметим, что для $\mathcal{E} > 1$ функция Грина вещественна, тогда как для $\mathcal{E} < 1$ она становится комплексной.

Во всех задачах, касающихся ионных кластеров, удобно иметь дело с базисом, обладающим симметрией точечной группы. Это достигается преобразованием операторов G и $\mathcal{H}_1$ с помощью унитарных преобразований, диагонализующих операторы симметрии системы. Например, перестановка частиц 1 и 3 является элементом симметрии системы. Унитарное преобразование U ,

диагонализующее этот оператор симметрии, приводит к новым состояниям

$$U|\Psi\rangle = \begin{bmatrix} \langle 2|\Psi\rangle \\ \frac{\sqrt{2}}{2}(\langle 1|\Psi\rangle + \langle 3|\Psi\rangle) \\ \frac{\sqrt{2}}{2}(\langle 1|\Psi\rangle - \langle 3|\Psi\rangle) \end{bmatrix}. \quad (7.23)$$

В соответствии с присущей им симметрией первые два состояния называются *состояниями s-типа*, а третье — *состоянием p-типа*. Для s_0 -состояния фаза примесного спина совпадает с фазой его соседей, а для s_1 -состояния фаза примесного спина противоположна на фазе соседей.

Применяя преобразование U к уравнению (7.18), получаем уравнение в виде детерминанта

$$\begin{vmatrix} 1 - 2\epsilon G_0 + 2\gamma G_1 & \sqrt{2}(\gamma G_0 - \rho G_1) & 0 \\ \sqrt{2}(\gamma G_0 - 2\epsilon G_1 + \gamma G_2) & 1 + 2\gamma G_1 - \rho(G_0 + G_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \rho(G_0 - G_2) \end{vmatrix} = \\ = \begin{vmatrix} D_s & 0 \\ 0 & D_p \end{vmatrix} = 0. \quad (7.24)$$

Отметим, что состояния p -типа относительно просты и зависят только лишь от параметра ρ . Поэтому мы можем получить аналитические выражения для их собственных значений и собственных функций. Собственные значения определяются уравнением

$$D_p = 1 - \rho(G_0 - G_2) = 0. \quad (7.25)$$

Используя выражения для G_0 и G_2 , полученные из общей формулы для G_n , можно записать собственное значение для $\mathcal{E} > 1$ следующим образом:

$$\mathcal{E} = \frac{\rho^2 + 1}{2\rho}. \quad (7.26)$$

Поведение состояний p -типа показано на рис. 7.1. При больших ρ собственное значение стремится к $\rho/2$. Соответствующая энергия есть

$$E = 4JS + 2JS\rho = \\ = -4S(J'S' - JS) + 4JS + 2(J'S' - JS). \quad (7.27)$$

Здесь первый член представляет собой поправку к энергии основного состояния, обусловленную наличием примеси, а оставшаяся часть равна энергии, которая получилась бы для этой задачи в модели Изинга. Таким образом, по мере удаления локальных колебаний из спин-волновой зоны их частоты приближаются к изинговскому пределу.

На рис. 7.1 изображены энергетические состояния спиновых волн, соответствующие формуле (7.7), вплоть до $\mathcal{S} = -1$. Если бы мы включили неаксиальное поле анизотропии, то в спектре спиновых волн была бы щель. Если поле анизотропии, действующее на примесь, меньше поля собственно кристалла, то в щели появляется состояние S_0 .

Заметим, что мода p -типа может появиться вне энергетической зоны спиновых волн при условии $J'S' > 2JS$. При термодинамическом исследовании таких систем Хоун и др. показали, что,

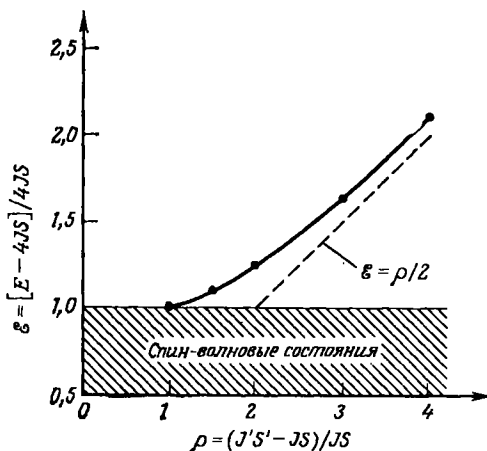


Рис. 7.1. Частота локальных мод p -типа в линейной цепочке.

хотя при абсолютном нуле температуры указанное условие не обязательно будет удовлетворяться, однако в том случае, когда $\langle S_z \rangle$ уменьшается с температурой быстрее, чем $\langle S_z^2 \rangle$, можно достичь температуры, при которой оно начинает выполняться и локализованные колебания отщепляются от спин-волновой зоны [7.2].

Собственные функции для моды p -типа тоже можно определить точно. Первые три из N однородных уравнений дают $\langle 2 | \Psi \rangle = 0$ и $\langle 3 | \Psi \rangle = -\langle 1 | \Psi \rangle$. Из n -го уравнения для $n > 3$ имеем

$$\langle n | \Psi \rangle = \left[\frac{1}{2} (\rho^2 - 1) \right]^{1/2} \left(-\frac{1}{\rho} \right)^{n-2}. \quad (7.28)$$

Полученные волновые функции показаны на рис. 7.2. Из рисунка становится очевидным смысл определений мод s - и p -типа. Величина $|\langle n | \Psi \rangle|^2$ есть вероятность нахождения перевернутого спина в состоянии n . Если ρ увеличивается, то p -мода удаляется от спин-волновой зоны и становится все более локализованной.

Отметим, что собственное значение (7.26) определено для всех значений ρ . Однако для $\rho < 1$ решение не соответствует локали-

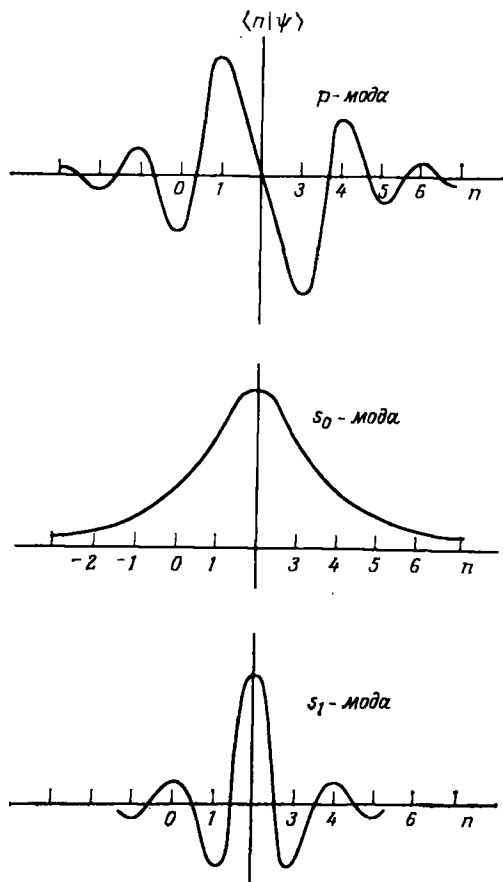


Рис. 7.2. Волновые функции примесных мод в линейной цепочке для $p = 2$.

зованным колебаниям. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим уравнение для собственных значений в первоначальном виде, содержащем также и сумму по k . Используя (7.20) и (7.25), представим его в виде

$$\sum_{k=2\pi/Na, 4\pi/Na}^{\pi/a} \frac{1 - \cos 2ka}{\mathcal{E} + \cos ka} = \frac{N}{\rho}. \quad (7.29)$$

Обе части уравнения (7.29) схематически изображены на рис. 7.3. Решения соответствуют пересечениям этих двух кривых. Мы видим, что при больших ρ всегда имеется решение уравнения в точке A , соответствующее $\mathcal{E} > 1$. При уменьшении ρ горизонтальная линия N/ρ поднимается выше и пересекается с кривой, описываемой левой частью уравнения (7.29) при $\mathcal{E} = 1$ (точка B).

Соответствующее этому значение ρ получаем, вычисляя сумму в левой части уравнения (7.29) при $\mathcal{E} = 1$. Для вычисления суммы сгруппируем члены с $k = n2\pi/Na$ и $k = (N/2 - n)2\pi/Na$. В результате получим, что сумма равна N . Таким образом, находим, что при $\rho = 1$ решение как раз начинает входить в область первоначально невозмущенной спин-волновой зоны. В этой точке отличие данного решения от следующего решения в точке B' становится сравнимым с разницей между самими спин-волновыми состояниями. Поэтому любой формализм, основанный на инте-

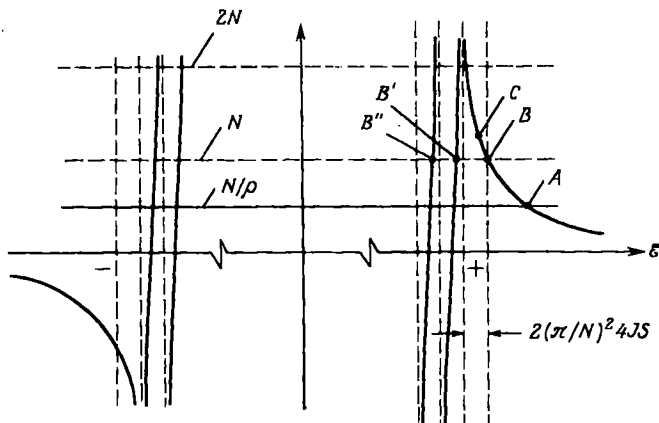


Рис. 7.3. Схематическое представление решений для локализованных мод.

гральном представлении гриновских функций, не дает возможности отличить за этой точкой локализованные колебания от спин-волновых колебаний. Чтобы описать ситуацию для $\rho < 1$, необходимо рассмотреть плотность состояний.

В общем случае плотность состояний системы представляет собой сумму δ -функций от точных собственных значений:

$$\eta(E) = \sum_n \delta(E - E_n). \quad (7.30)$$

Точная функция Грина с точностью до постоянного коэффициента определяется как

$$\mathcal{G}(E) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{E - \mathcal{H} + is}, \quad (7.31)$$

где $\mathcal{H}$ — полный гамильтониан системы. Матричные элементы этого оператора между точными состояниями с определенной энергией имеют вид

$$\mathcal{G}_{nn}(E) = \mathcal{P}(E - E_n)^{-1} - i\pi\delta(E - E_n). \quad (7.32)$$

Таким образом, имеем

$$\eta(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \{\operatorname{Tr} \mathcal{G}(E)\}. \quad (7.33)$$

Мы получили весьма общий результат, который можно применять для любых систем.

Для нашей задачи удобнее ввести следующее определение:

$$\mathcal{G}(E) = 2JS \lim_{s \rightarrow 0} (E - \mathcal{H} + is)^{-1}.$$

Функция $\mathcal{G}$ связана с «невозмущенной» гриновской функцией тождеством

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \frac{1}{1 - (2JS)^{-1} G \mathcal{H}_1} G = \\ &= G + (2JS)^{-1} G \mathcal{H}_1 \frac{1}{1 - (2JS)^{-1} G \mathcal{H}_1} G. \end{aligned} \quad (7.34)$$

След функции $\mathcal{G}$ можно представить в виде

$$\operatorname{Tr} \mathcal{G} = \operatorname{Tr} G + \frac{1}{2D} \frac{d}{d\mathcal{E}} D, \quad (7.35)$$

где

$$D = |1 - (2JS)^{-1} G \mathcal{H}_1|. \quad (7.36)$$

Таким образом, имеем

$$\eta(\mathcal{E}) = \eta_0(\mathcal{E}) - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{d}{d\mathcal{E}} \right\} \ln D, \quad (7.37)$$

где невозмущенная плотность состояний дается соотношением

$$\begin{aligned} \eta_0(\mathcal{E}) &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \{\operatorname{Tr} G(\mathcal{E} + is)\} = \\ &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \{N G_0(\mathcal{E} + is)\} = \frac{N}{\pi \sqrt{1 - \mathcal{E}^2}}. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Особенности в точках $\mathcal{E} = \pm 1$ обусловлены одномерностью нашей задачи. Вклад колебаний типа p в плотность состояний можно найти точно, если учесть, что детерминант D в уравнении (7.24) разбивается на произведение s - и p -частей. Тогда

$$\eta_p = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{D'_p}{D_p} \right\}. \quad (7.39)$$

Для $\mathcal{E} < 1$ имеем

$$D_p = 1 - \rho \mathcal{E} + i\rho \sqrt{1 - \mathcal{E}^2}; \quad (7.40)$$

таким образом,

$$\eta_p = \frac{\rho(\mathcal{E} - \rho)}{\pi \sqrt{1 - \mathcal{E}^2(1 - 2\rho\mathcal{E} + \rho^2)}}.$$

Это выражение представлено на рис. 7.4 как функция $\mathcal{E}$ для $\rho = 4$ и $\rho = 1/2$. Штриховой кривой изображена невозмущенная плотность состояний, деленная на N . Отметим, что

$$\int_{-1}^{+1} \eta_p(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \begin{cases} 0 & \rho < 1, \\ -1 & \rho > 1. \end{cases} \quad (7.41)$$

Значение -1 соответствует возникновению локализованного колебания вне зоны за счет исчезновения одного колебания внутри

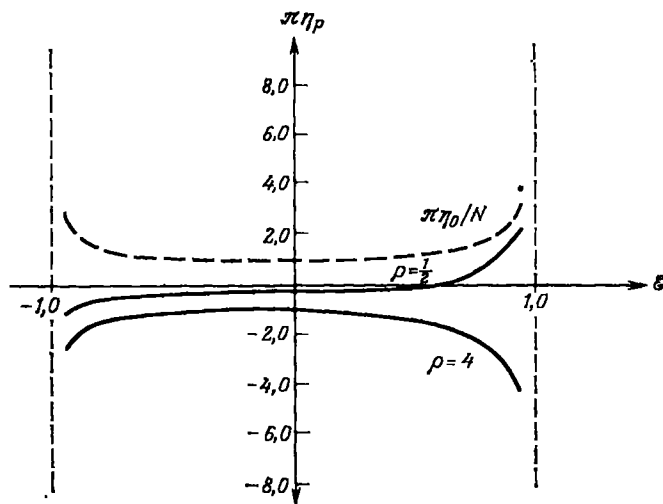


Рис. 7.4. Внутризонная плотность состояний для моды p -типа.

зоны. Мы видим, что образование локализованных колебаний приводит к почти однородному разрежению состояний в зоне спиновых волн. В трехмерном случае, если внутри зоны возникают локализованные состояния, они проявляются в виде определенного «горба» в плотности состояний, который, как правило, имеет лоренцевскую форму. Такие внутризонные состояния называются *резонансными состояниями*.

Соотношение между гриновской функцией и обобщенной восприимчивостью легко установить с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы. Наличие примеси нарушает трансляционную инвариантность, поэтому мы должны использовать более общий вариант формулы (1.89). При $T = 0$ это выражение имеет вид

$$2\hbar V \chi''_{xx}(\mathbf{q}, \mathbf{k}; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle 0 | \mathcal{M}_x(\mathbf{q}, t) \mathcal{M}_x(-\mathbf{k}) | 0 \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (7.42)$$

где $|0\rangle$ означает полностью упорядоченное основное состояние. Его энергия по определению равна нулю, т. е. $\mathcal{H}|0\rangle = 0$. Запишем

$$\mathcal{M}_x(\mathbf{r}) = -g\mu_B \sum_i S_i^x \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (7.43)$$

Имея в виду, что $S_i^x|0\rangle = (S/2)^{1/2}|i\rangle$, получаем

$$\chi''_{xx}(\mathbf{q}, \mathbf{k}; \omega) = \frac{g^2\mu_B^2 S}{4\hbar V} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{q} | \exp[i(\omega - \mathcal{H}/\hbar)t] | \mathbf{k} \rangle dt. \quad (7.44)$$

Если примеси отсутствуют, то $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$, и восприимчивость пропорциональна $\text{Im} \{ \langle \mathbf{k} | G | \mathbf{k} \rangle \Delta(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \}$, что соответствует нашему прежнему результату (5.15). С учетом примесей восприимчивость выражается формулой

$$\chi''_{xx}(\mathbf{q}, \mathbf{k}; \omega) = -\frac{g^2\mu_B^2}{4VJ} \text{Im} \{ \langle \mathbf{q} | \mathcal{G}(\hbar\omega) | \mathbf{k} \rangle \}. \quad (7.45)$$

Так как плоские волны $|\mathbf{k}\rangle$ уже не являются собственными состояниями, смысл матричных элементов в уравнении (7.45) трудно понять. Если нам известны истинные собственные состояния $|\alpha\rangle$, то можно записать восприимчивость в виде

$$\begin{aligned} \chi''_{xx}(\mathbf{q}, \mathbf{k}; \omega) = & -\frac{g^2\mu_B^2}{4VJ} \sum_{\alpha} \langle \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle \times \\ & \times \text{Im} \{ \langle \alpha | \mathcal{G}(\hbar\omega) | \alpha \rangle \} = \frac{g^2\mu_B^2}{2\pi V} \sum_{\alpha} \langle \mathbf{q} | \alpha \rangle \times \\ & \times \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle \delta(\hbar\omega - E_{\alpha}). \end{aligned} \quad (7.46)$$

Из выражения (7.46) ясно, что, например, колебания p -типа нельзя возбудить однородным полем, так как $\langle p | \mathbf{k} = 0 \rangle = 0$. Из рис. 7.2 мы видим, что посредством длинноволновых колебаний можно возбудить только s_0 -колебания.

Хотя наше обсуждение было основано на рассмотрении гипотетического одномерного ферромагнетика, общие закономерности имеют место для трехмерных ферро- и антиферромагнетиков. Например, примеси Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в MnF_2 приводят к образованию выше спин-волновой зоны s_0 -колебаний, которые возбуждаются при рассеянии нейтронов, рассеянии света [7.4, 7.38] и инфракрасном поглощении [7.5].

Рассмотрим ион Mn^{2+} , растворенный в FeF_2 . В этом случае s_0 -мода находится в анизотропной щели *ниже* спин-волновой зоны, однако ее частота очень близка к указанной зоне, поэтому ее волновая функция сильно делокализована. В результате такая мода будет очень эффективно рассеивать свет, значительно сильнее, чем можно ожидать, исходя просто из концентрации примеси [7.6].

Случайные поля. Оказывается, что когда однородное внешнее поле приложено к *разбавленному* антиферромагнетику, например $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$, то на разные магнитные ионы действуют случайные поля [7.37]. Недавние эксперименты показывают, что это существенно влияет на дальний порядок в таких системах. Вероятно, в ближайшем будущем такие системы станут предметом интенсивных исследований.

7.2. ЛОКАЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ В МЕТАЛЛАХ

Когда потенциально магнитный атом, например атом железа, вводится в немагнитное вещество, электронные состояния оказываются локализованными на примеси. Магнитные свойства такого состояния определяются внутриатомным кулоновским взаимодействием электрона с ионом (правило Хунда). Если кристаллическое поле велико, то это может влиять на характер магнитных состояний. Например, ион Fe^{2+} , помещенный в решетку из октаэдров, может занимать либо высокое спиновое состояние ${}^5\text{F}_2 (t_{2g}^3 e_g^3)$, либо низкое спиновое состояние ${}^1\text{A}_1 (t_{2g}^6)$. Однако низкотемпературную восприимчивость всегда можно вычислить методом, описанным в гл. 3.

В металле ситуация сильно усложняется из-за того, что электронные состояния, связанные с примесями, часто не локализованы. Даже когда все электроны удерживаются у примеси, взаимодействие электронов с электронами под ферми-поверхностью независимо от того, сколь слабо это взаимодействие, может привести к переходу основного состояния в немагнитное.

Если мы рассматриваем электроны проводимости как плоские волны, то удобным формализмом для учета влияния одной примеси будет теория рассеяния. Если действие примеси можно описать с помощью вещественного сферически-симметричного потенциала (т. е. если пренебречь неупругим рассеянием), то задача обладает вращательной симметрией относительно оси, определяемой начальным волновым вектором $\mathbf{k}$. Тогда волновые функции, которые мы обозначим $u_k(r, \theta)$, можно разложить в ряд по произведениям радиальных функций и полиномов Лежандра:

$$u_k(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(k, r) P_l(\cos \theta). \quad (7.47)$$

Коэффициент $R_l(k, r)$ называется амплитудой парциальных волн. Важность этой величины связана с тем, что если энергетические переменные k рассматривать как комплексные величины, то полюса $R_l(k, r)$ вдоль положительного направления мнимой оси соответствуют связанным состояниям. Далеко от примеси волновые функции имеют вид

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_k(r, \theta) = e^{ik \cdot r} + f(k, \theta) (e^{ikr}/r), \quad (7.48)$$

где функция $f(k, \theta)$ называется амплитудой рассеяния; она зависит от фаз рассеяния δ_l :

$$f(k, \theta) = (1/k) \sum_l [4\pi(2l+1)]^{1/2} \exp(i\delta_l) \sin \delta_l Y_l^0(\theta). \quad (7.49)$$

Подстановка (7.49) в (7.48) приводит к следующей асимптотической форме для $R_l(kr)$:

$$R_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \exp(i\delta_l) \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right). \quad (7.50)$$

Здесь фаза зависит от энергии рассеивающейся частицы и от вида примесного потенциала. Если потенциал описывается δ -функцией и имеет величину V_0 , то возникает только рассеянная s -волна, и мы имеем

$$\delta_0(E) = \arctg \{ \pi V_0 N(E) / [1 - V_0 I(E)] \}, \quad (7.51)$$

где $N(E)$ — плотность состояний в металле, а

$$I(E) = \mathcal{P} \int dE' N(E') / (E' - E). \quad (7.52)$$

Здесь $\mathcal{P}$ обозначает главное значение интеграла. Если мы определим E_0 как такое значение E , при котором $V_0 I(E_0) = 1$, и разложим $V_0 I(E)$ в ряд около $E = E_0$, то

$$\delta_0(E) = \arctg \frac{\Delta}{E - E_0}, \quad (7.53)$$

где величина Δ пропорциональна $N(E_0)$. Когда фаза достигает значения $\pi/2$, амплитуда рассеяния проходит через максимум; тогда говорят о резонансе или виртуальном связанном состоянии.

Сдвиг фазы определяет сдвиг энергии рассеянных частиц из-за наличия рассеивающего потенциала. Чтобы увидеть это, рассмотрим систему, ограниченную сферой радиусом R . Если волновая функция обращается в нуль на поверхности сферы, то из (7.50) следует, что

$$kR - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l = n\pi, \quad (7.54)$$

где n — целое число. Каждое изменение n на единицу отвечает узлу волновой функции, соответствующему $2(2l+1)$ дополнительным состояниям (двойка возникает из-за вырождения по спине). Если рассеивающий центр отсутствует, то $\delta_l = 0$. Когда δ_l становится отличным от нуля, волновой вектор, соответствующий данным значениям n и l , должен измениться так, чтобы выполнялось условие (7.54). Изменение волнового вектора $\Delta k = -\delta_l/R$ соответствует сдвигу энергии $\Delta E = -\hbar^2 k \delta_l / mR$. Поскольку невозмущенная плотность состояний есть $N(E) = mR/\pi\hbar^2 k$, имеем

$$\Delta E = -\frac{1}{\pi} \frac{\delta_l}{N(E)}. \quad (7.55)$$

Величина δ_l/π представляет собой число дополнительных узлов у волновой функции. Следовательно, сдвиг энергии ΔE соответствует числу дополнительных состояний, связанных с примесью. Таким образом, появляется дополнительная локальная плотность состояний, определяемая выражением

$$\eta(E) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dE}. \quad (7.56)$$

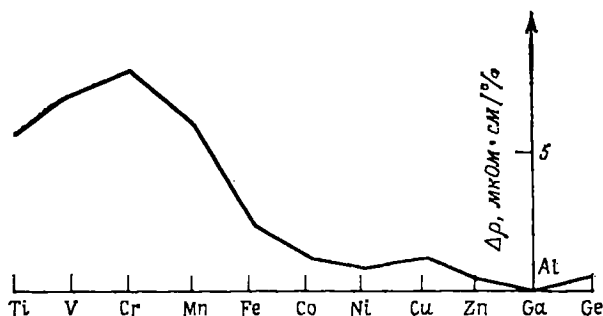


Рис. 7.5. Остаточное сопротивление примесей переходных металлов в алюминии.

Для фазового сдвига, определяемого выражением (7.53), это виртуальное связанное состояние имеет лоренцевскую форму:

$$\eta(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Lambda}{(E - E_0)^2 + \Lambda^2}. \quad (7.57)$$

Дифференциальное сечение рассеяния $\sigma(\theta)$ задается квадратом амплитуды рассеяния, т. е. $\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$. Среднее эффективное сечение рассеяния σ , от которого зависит торможение, есть среднее по углам от $\sigma(\theta)$ с весом $(1 - \cos \theta)$. Эта величина определяет относительное изменение компоненты электронной скорости в первоначальном направлении движения:

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \sigma(\theta) (1 - \cos \theta).$$

Для средней длины свободного пробега тогда имеем $\Lambda = 1/x\sigma$, где x — атомная концентрация примесей, а сопротивление, связанное с примесями, определяется выражением

$$\Delta\rho = \frac{4\pi x}{ne^2 k_F} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2 [\delta_l(E_F) - \delta_{l+1}(E_F)], \quad (7.58)$$

где n — плотность электронов проводимости. Тогда если мы снова рассматриваем только рассеянную s -волну, т. е. $l = 0$, то в сопротивлении будет наблюдаться пик при совпадении уровня Ферми

и центра виртуального связанного состояния. Такое положение имеет место для примесей в Al, как видно из рис. 7.5. Теория фазовых сдвигов успешно применялась для описания различных сплавов, в частности Фриделем [7.7] и его сотрудниками. Проблема возникает при рассмотрении магнитных свойств. Из рис. 7.6 видно, например, что железо, введенное в 4 *d*-переходные металлы

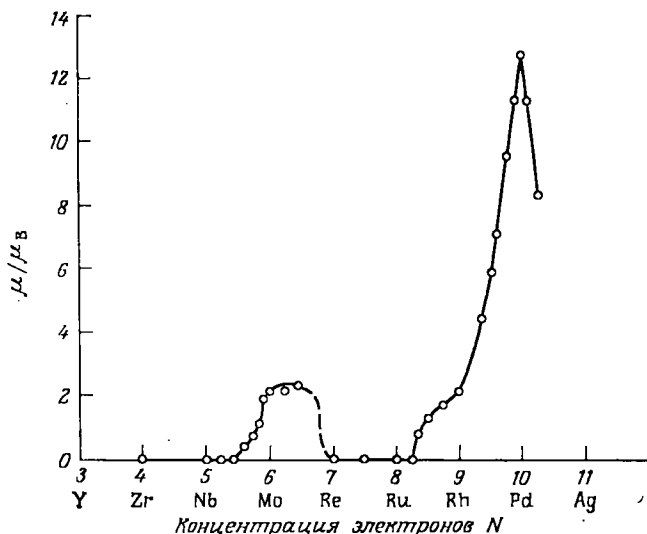


Рис. 7.6. Зависимость магнитного момента атома железа (в магнетонах Бора) от концентрации электронов. Атомы железа вводились в различные переходные металлы второго периода и их сплавы [7.8].

и сплавы, иногда обладает, а иногда не обладает магнитным моментом. Такое поведение привлекло внимание Андерсона, который рассмотрел проблему появления момента, обусловленного виртуальными связанными состояниями.

7.2.1. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОМЕНТА АНДЕРСОНА

Наличие примеси в решетке приводит к появлению дополнительных членов в гамильтониане системы. По своим размерам и заряду примесные атомы могут отличаться от атомов, образующих решетку металла, что приводит к изменению кристаллического потенциала $V(\mathbf{r})$. Поскольку потенциал экранируется электронами проводимости, его действие существенно ограничено ячейкой, в которой находится примесный атом. Кроме того, кулоновское взаимодействие $u(\mathbf{r})$ между электронами внутри примесной ячейки отличается от взаимодействия электронов внутри ячеек чистого металла. В большинстве металлов, которые мы будем рассматривать, не наблюдается заметного обменного увеличения восприим-

чивости, поэтому мы будем пренебрегать кулоновским взаимодействием внутри ячеек металла, учитывая его только для примесных ячеек. Полагая, что примесь обуславливает именно эти эффекты, запишем полный гамильтониан следующим образом:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_i eV(r_i) + \sum_{i,j}' v(r_i - r_j); \quad (7.59)$$

здесь $\mathcal{H}_0$ — гамильтониан чистого металла, а штрих у знака суммы указывает, что суммирование производится внутри ячейки, содержащей примесный атом.

Следующий шаг состоит в записи гамильтониана в представлении вторичного квантования. Его форма будет зависеть от выбора

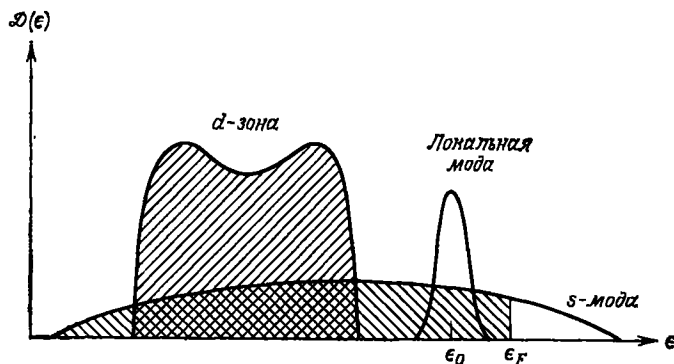


Рис. 7.7. Схематическое представление плотности состояний меди при наличии примесной моды.

состояний, используемых для разложения операторов поля. Предположим, например, что мы вводим переходный металл, скажем марганец, в медь. Поскольку ион Mn^{2+} имеет на четыре электрона меньше, чем ион Cu^{2+} , он вызывает сильное возмущение. Поэтому можно ожидать, что локализованное состояние будет «вытолкнуто» из d -зоны меди, как показано на рис. 7.7. Поскольку d -зона заполнена, это не повлияет на свойства сплава с малой концентрацией Mn. Поэтому мы разложим наш полевой оператор по состояниям s -зоны и по локализованному невырожденному состоянию d -зоны. Тогда одноэлектронный член в гамильтониане (7.59) приобретает вид

$$\sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_0 c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{0k} c_{k\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + V_{0k}^* c_{0k}^\dagger c_{k\sigma}). \quad (7.60)$$

Первое слагаемое представляет собой энергию s -зоны, второе — вклад примесного состояния, а последнее слагаемое есть так называемый член $s-d$ -перемешивания. Заметим, что такое перемешивание является одноэлектронным эффектом. Оно соответствует перескоку электрона из состояния, локализованного в d -зоне,

в зону проводимости или наоборот. Члены взаимодействия в выражении (7.59) записываются как

$$Un_{0\uparrow}n_{0\downarrow}, \quad (7.61)$$

где U — внутриатомное кулоновское отталкивание между противоположно направленными спинами в локализованных орбитальных состояниях. Выражения (7.60) и (7.61) определяют так называемый *гамильтониан Андерсона* [7.9].

Чтобы найти решения в такой модели, Андерсон использовал приближение Хартри—Фока точно таким же образом, как действовали мы при обсуждении модели Хаббарда, где член взаимодействия $Un_{0\uparrow}n_{0\downarrow}$ заменялся на $U(\langle n_{0\uparrow} \rangle n_{0\downarrow} + \langle n_{0\downarrow} \rangle n_{0\uparrow} - \langle n_{0\uparrow} \rangle \langle n_{0\downarrow} \rangle)$. Тогда в приближении Хартри—Фока *гамильтониан Андерсона* для спина σ имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{HF}}^{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_{0\sigma} c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} V_{0\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}), \quad (7.62)$$

где

$$\varepsilon_{0\sigma} = \varepsilon_0 + U \langle n_{0,-\sigma} \rangle. \quad (7.63)$$

Функция Грина, соответствующая уравнению Шредингера для спина σ , есть

$$G^{\sigma}(\varepsilon) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon - \mathcal{H}^{\sigma} + is}. \quad (7.64)$$

Умножение обеих частей равенства (7.64) на $(\varepsilon - \mathcal{H}^{\sigma} + is)$ и вычисление матричных элементов получающегося равенства между состояниями $|\mathbf{k}\rangle$ и $|0\rangle$ дают следующие четыре соотношения:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{0\sigma} + is) G_{00}^{\sigma}(\varepsilon) - \sum_{\mathbf{k}} V_{0\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}0}^{\sigma}(\varepsilon) = 1, \quad (7.65)$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + is) G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\sigma}(\varepsilon) - V_{\mathbf{k}0} G_{0\mathbf{k}'}^{\sigma}(\varepsilon) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (7.66)$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + is) G_{\mathbf{k}0}^{\sigma}(\varepsilon) - V_{\mathbf{k}0} G_{00}^{\sigma}(\varepsilon) = 0, \quad (7.67)$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_{0\sigma} + is) G_{0\mathbf{k}}^{\sigma}(\varepsilon) - \sum_{\mathbf{k}'} V_{0\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\sigma}(\varepsilon) = 0. \quad (7.68)$$

Решая эти уравнения, мы получаем различные матричные элементы функции Грина. После этого воспользуемся уравнением (7.33) для вычисления локализованной плотности состояний $\eta_{0\sigma}(\varepsilon)$. Последняя величина имеет лоренцевскую форму

$$\eta_{0\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - \varepsilon_0 - U \langle n_{0,-\sigma} \rangle - \delta\varepsilon)^2 + \Delta^2}, \quad (7.69)$$

$$\Delta = \pi \sum_{\mathbf{k}} |V_{0\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad (7.70)$$

$$\delta\varepsilon = \mathcal{P} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{0\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (7.71)$$

Зная плотность состояний, можно найти числа заполнения локализованных состояний

$$\langle n_{0\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \eta_{0\sigma}(\epsilon) d\epsilon. \quad (7.72)$$

Поскольку η_{σ} является функцией от $\langle n_{0-\sigma} \rangle$, мы получаем замкнутую систему уравнений, которые имеют либо одно немагнитное

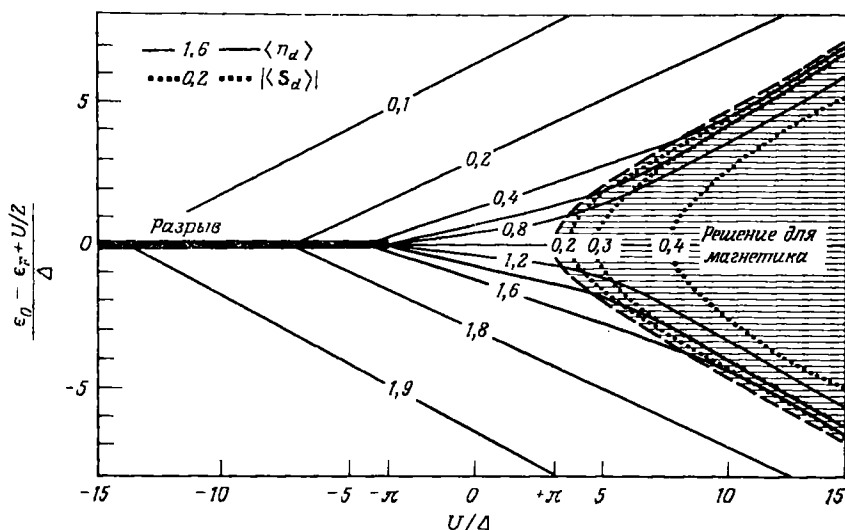


Рис. 7.8. «Фазовая диаграмма», соответствующая решению Хартри — Фока для гамильтониана Андерсона.

решение $\langle n_{0\sigma} \rangle = \langle n_{0-\sigma} \rangle$, либо два симметричных магнитных решения $\langle n_{0\sigma} \rangle \neq \langle n_{0-\sigma} \rangle$, в зависимости от относительной величины параметров ϵ_0 , U , Δ . Соответствующие области показаны на рис. 7.8. Заметим, что если проинтегрировать выражение (7.56) и сравнить результат с (7.72), то получим $\delta_{\sigma}(\epsilon_F) = \pi \langle n_{0\sigma} \rangle$. Если Z — полное число локализованных электронов, то имеем $\delta_{\sigma} + \delta_{-\sigma} = \pi Z$. Это соотношение представляет собой частный случай общего соотношения, известного как правило сумм Фриделя:

$$\frac{1}{\pi} \sum_{l, \sigma} (2l + 1) \delta_{l\sigma}(\epsilon_F) = Z.$$

Чтобы определить границу между магнитными и немагнитными областями, определим числа локализованных элект-

ронов n_0 и локализованных моментов m_0 посредством соотношений

$$n_0 = \frac{1}{2} (\langle n_{0\uparrow} \rangle + \langle n_{0\downarrow} \rangle), \quad (7.73)$$

$$m_0 = \frac{1}{2} (\langle n_{0\uparrow} \rangle - \langle n_{0\downarrow} \rangle); \quad (7.74)$$

тогда

$$m_0 = \frac{1}{2} f(\epsilon_F; \epsilon_0 + Un_0 - Um_0) - \frac{1}{2} f(\epsilon_F; \epsilon_0 + Un_0 + Um_0), \quad (7.75)$$

где через f обозначен $\arctg$, получающийся при интегрировании плотности состояний в лоренцевской форме.

В пределе больших m_0 правая часть в (7.75) стремится к нулю, поэтому, чтобы уравнение имело отличное от нуля решение, производная правой части по m_0 в точке $m_0 = 0$ должна быть больше единицы. Так как

$$\left. \frac{\partial f(\epsilon_F; \epsilon_0 + Un_0 \mp Um_0)}{\partial m_0} \right|_{m_0=0} = \mp U \frac{\partial f(\epsilon_F; \epsilon_0 + Un_0)}{\partial (\epsilon_0 + Un_0)}, \quad (7.76)$$

условие появления локализованного момента имеет вид

$$-U \frac{\partial f(\epsilon_F; \epsilon_0 + Un_0)}{\partial (\epsilon_0 + Un_0)} > 1. \quad (7.77)$$

Если локализованное состояние лежит вблизи поверхности Ферми, то Δ и $\delta\epsilon$ можно положить приближенно равными их значениям на поверхности Ферми. Тогда

$$\frac{\partial f(\epsilon_F; \epsilon_0 + Un_0)}{\partial (\epsilon_0 + Un_0)} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \frac{\partial \eta_{0\sigma}(\epsilon)}{\partial (\epsilon_0 + Un_0)} = -\eta_{0\sigma}(\epsilon_F), \quad (7.78)$$

а условие (7.77) приобретает вид

$$\boxed{U \eta_{0\sigma}(\epsilon_F) > 1.} \quad (7.79)$$

Заметим, что это условие совпадает с критерием Стонера. Из (7.79) видно, что локализованный спиновый момент появляется, когда отталкивание U достаточно велико по сравнению с шириной Δ резонансного уровня. Поскольку $\Delta = \pi V^2 \eta(\epsilon_F)$ [см. (7.70)], образование момента облегчается при малой плотности состояний в зоне проводимости и малой степени ковалентности. Таким образом, мы должны ожидать, что атомы с $3d$ -конфигурацией будут обладать моментом при растворении в благородных металлах, но не в алюминии, как можно было бы думать.

Одно из следствий решения Андерсона методом Хартри—Фока состоит в том, что магнитная часть плотности состояний определяется двумя лоренцианами, разделенными энергией U ($\langle n_{0+} \rangle$ — $\langle n_{0-} \rangle$). Если мы вновь обратимся к кривой остаточного сопротивления для доказательства этого утверждения, то действительно обнаружим два пика для примесей переходных металлов, разбавленных в меди, как видно из рис. 7.9. Измерения с помощью более

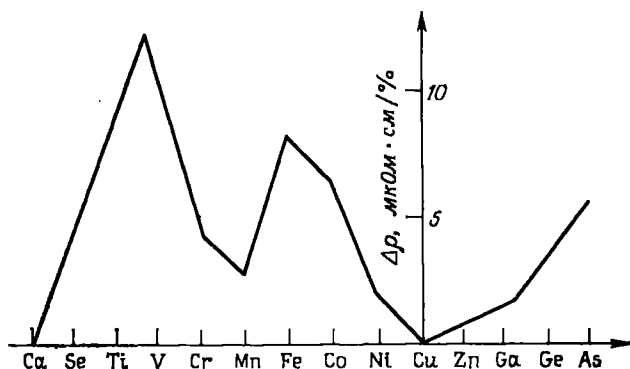


Рис. 7.9. Остаточное сопротивление примесей переходных металлов в меди.

точных микроскопических методов, например с помощью ядерного магнитного резонанса [7.10], показывают, что электроны примесей в разбавленных сплавах ведут себя скорее как атомные, чем как свободные, в соответствии с моделью Андерсона. Еще более драматическое несоответствие с приближением Хартри—Фока наблюдается в эффекте Кондо.

7.3. ЭФФЕКТ КОНДО

На рис. 7.10 для систем с локализованным моментом типа изображенных на рис. 7.9 приведены кривые, дающие представление об общем характере изменения свойств при понижении температуры. Сопротивление сначала логарифмически возрастает, а потом выходит на постоянное значение. Такое увеличение сопротивления, обусловленного примесью, в сочетании с убывающим фоновым вкладом приводит к минимуму сопротивления — эффект, который был известен, но не находил объяснения в течение многих лет. В то же время измеренный по восприимчивости магнитный момент убывает, а теплоемкость имеет максимум, соответствующий изменению энтропии приблизительно на $k_B \ln 2$. Хотя этот переход гладкий, можно указать температуру, называемую температурой Кондо, ниже которой проявляются перечисленные аномальные свойства. На рис. 7.11 показано изменение температуры Кондо для $3d$ -переходных металлов в меди.

Сейчас установлено, что все названные свойства, которые принято называть эффектом Кондо, связаны только с поведением локализованного электронного спина, взаимодействующего с вырожденной электронной системой. Эта, казалось бы, простая проблема потребовала от исследователей огромных усилий, прежде чем они смогли прийти к точке зрения, которая, как мы думаем,

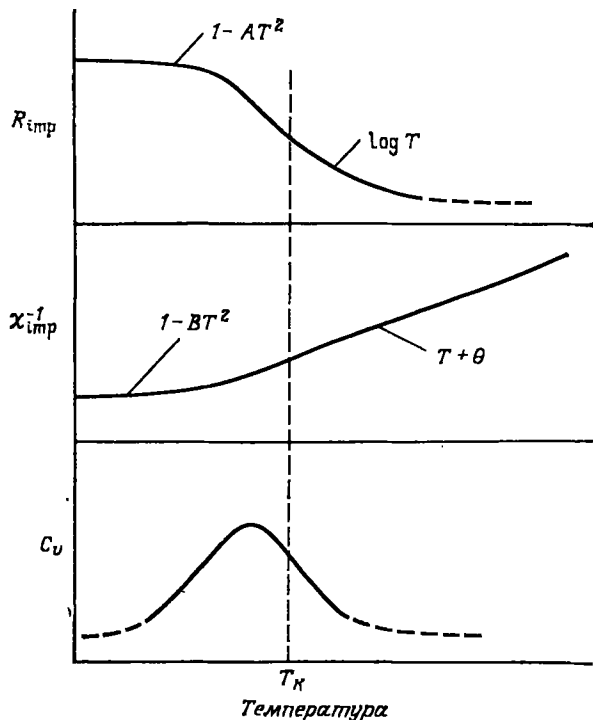


Рис. 7.10. Схематическое представление поведения R , χ^{-1} и C_v , типичного для эффекта Кондо.

может служить отправной при рассмотрении данного круга вопросов. Мы здесь не можем излагать все аспекты проблемы (см., например, [7.11] или обзор [7.12]), а только опишем ее в общих чертах, чтобы дать возможность читателю «почувствовать», в чем состоит проблема эффекта Кондо.

Начнем с предположения, что мы имеем дело с моделью Андерсона в области, где она приводит к восприимчивости, отвечающей образованию локализованного момента, т. е. при $U \gg \Delta$. Шриффер и Вольф [7.13] показали, что в этом случае можно произвести каноническое преобразование, которое исключает V_{0k} в первом порядке. Они нашли, что получающийся гамильтониан содержит слагаемое

$$\mathcal{H}_{sd} = - \sum_{k, k'} J_{k'k} \psi_{k'}^\dagger S \psi_k \cdot \psi_0^\dagger S \psi_0, \quad (7.80)$$

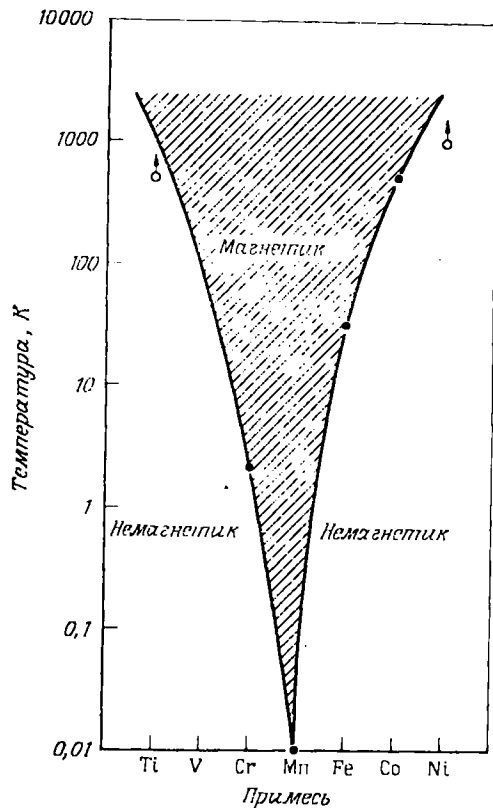


Рис. 7.11. Изменение температуры Кондо для 3d-переходных металлов в меди.
где

$$\psi_k = \begin{bmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \psi_0 = \begin{bmatrix} c_{0\uparrow} \\ c_{0\downarrow} \end{bmatrix}. \quad (7.81)$$

Видно, что по форме этот результат соответствует обменному взаимодействию. Для волновых векторов, лежащих вблизи поверхности Ферми, параметр обмена приобретает вид

$$J_{k_F k_F} = 2 |V_{0k_F}|^2 \frac{U}{\epsilon_0 (\epsilon_0 + U)}. \quad (7.82)$$

В этом выражении ϵ_0 отсчитывается от поверхности Ферми, так что параметр $J_{k_F k_F}$ становится отрицательным и соответствует антиферромагнитному взаимодействию.

Как мы уже упоминали выше, те сплавы, которые обладают локальными моментами, обнаруживают также минимум на зависимости сопротивления от температуры. Указанное обстоятель-

ство навело Кондо [7.14] на мысль вычислить амплитуду рассеяния для электронов проводимости с переворотом спина, используя $s-d$ -взаимодействие (7.80). Рассмотрим в общих чертах эти вычисления. Будем характеризовать примесный спин квантовым числом проекции спина M_S и добавим один электрон в состоянии $(\mathbf{k}, \sigma)$ к электронам ниже поверхности Ферми. При $t \rightarrow -\infty$

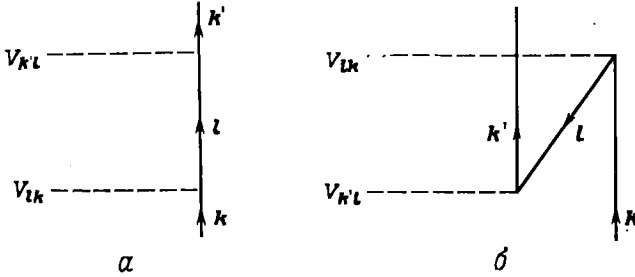


Рис. 7.12. Вклад в амплитуду рассеяния второго порядка, связанный с не зависящим от спина потенциалом.

состояние системы можно тогда записать как $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |FS; M_S'\rangle$. В отсутствие внешнего поля невозмущенный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = \sum \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Будем теперь адиабатически включать взаимодействие $\mathcal{H}_1$ и рассмотрим амплитуду рассеяния в состоянии $c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger |FS; M_S\rangle$. Сохраняя обозначения формулы (5.92), получаем

$$\langle \mathbf{k}'\sigma'; M_S' | \phi(\infty) \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\sigma, \sigma'} \delta_{M_S, M_S'} -$$

$$- 2\pi i \langle \mathbf{k}'\sigma'; M_S' | \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_1 + \dots | \mathbf{k}, \sigma; M_S \rangle \times \\ \times \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}). \quad (7.83)$$

Если бы взаимодействие $\mathcal{H}_1$ соответствовало обычному потенциальному рассеянию, то результат имел бы вид $\sum c_{l'\sigma'}^\dagger V_{l'l} c_{l\sigma}$.

Наибольший интерес в выражении (7.83) представляет слагаемое, в которое величина $\mathcal{H}_1$ входит дважды. Рассеяние из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$, описываемое этим членом, может идти двумя различными путями, как показано на рис. 7.12. Матричный элемент для процесса (a) есть

$$\langle FS | c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^\dagger V_{\mathbf{k}'l} c_l \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathcal{H}_0} c_l^\dagger V_{l\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger | FS \rangle; \quad (7.84)$$

он сводится к

$$V_{\mathbf{k}'l} \frac{1 - f(\epsilon_l)}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_l} V_{l\mathbf{k}}. \quad (7.85)$$

Процесс (б) описывается матричным элементом

$$\left\langle FS \left| c_k c_1^\dagger V_{1k} c_k \frac{1}{\varepsilon_k - \mathcal{H}_0} c_k^\dagger V_{k'1} c_1 c_k^\dagger \right| FS \right\rangle, \quad (7.86)$$

который можно записать более сжато

$$-V_{1k} \frac{f(\varepsilon_1)}{\varepsilon_k - (\varepsilon_k - \varepsilon_1 + \varepsilon_{k'})} V_{k'1} = V_{1k} \frac{f(\varepsilon_1)}{\varepsilon_k - \varepsilon_1} V_{k'1}. \quad (7.87)$$

Когда имеют место оба этих процесса, функция Ферми выпадает из результата. Поэтому принцип Паули не играет существенной роли при обычном потенциальном рассеянии.

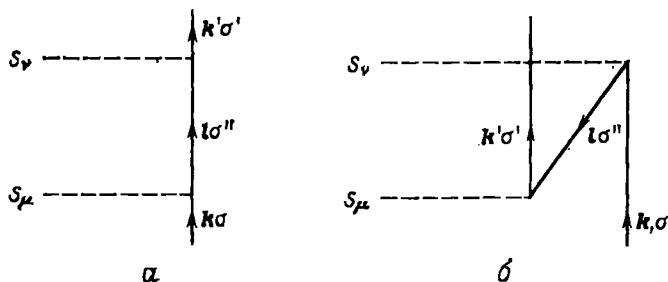


Рис. 7.13. Вклад в амплитуду рассеяния второго порядка, связанный с $s-d$ -взаимодействием.

Однако дело обстоит совсем не так для потенциала, зависящего от спина; гамильтониан (7.80) приобретает вид

$$\mathcal{H}_1 = -JS \sum_{11'} \sum_{\sigma\sigma'} c_{1\sigma}^\dagger s_{\sigma\sigma'} c_{1'\sigma'}. \quad (7.88)$$

Два процесса второго порядка, обусловленные этим взаимодействием, изображены на рис. 7.13. Процесс (а) дает

$$J^2 \left\langle FS; M_S' \left| S_\nu S_\mu c_{k'\sigma} c_{k\sigma}^\dagger S_{\sigma'\sigma}^\nu c_{1\sigma''} \frac{1}{\varepsilon_k - \mathcal{H}_0} c_{1\sigma}^\dagger S_{\sigma''\sigma}^\mu c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger \right| FS; M_S \right\rangle, \quad (7.89)$$

что сводится к

$$J^2 \frac{1 - f(\varepsilon_1)}{\varepsilon_k - \varepsilon_1} \langle M_S' | S_\nu S_\mu S_{\sigma''\sigma}^\nu S_{\sigma''\sigma}^\mu | M_S \rangle. \quad (7.90)$$

Процесс (б) дает

$$J^2 \frac{f(\varepsilon_1)}{\varepsilon_k - \varepsilon_1} \langle M_S' | S_\nu S_\mu S_{\sigma''\sigma}^\nu S_{\sigma''\sigma}^\mu | M_S \rangle. \quad (7.91)$$

При сложении этих величин получаем

$$\begin{aligned} & \frac{J^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_1} \left[\frac{1}{4} S(S+1) - \langle M_S', \sigma' | \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} | M_S, \sigma \rangle \right] + \\ & + \frac{J^2 f(\varepsilon_1)}{\varepsilon_k - \varepsilon_1} \langle M_S', \sigma' | \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} | M_S, \sigma \rangle. \end{aligned} \quad (7.92)$$

Второй член в выражении (7.92) обусловлен некоммутативностью операторов спинов. Поэтому мы получаем вклад в рассеяние, который *зависит* от принципа Паули. Суммирование по промежуточным состояниям приводит к появлению множителя

$$\sum_i \frac{f(\epsilon_i)}{\epsilon_k - \epsilon_i}.$$

Вводя плотность состояний электронов проводимости $N(\epsilon)$, можно представить эту сумму в виде

$$\int N(\epsilon') \frac{f(\epsilon')}{\epsilon - \epsilon'} d\epsilon'. \quad (7.93)$$

Предположим, что зона имеет простую прямоугольную форму

$$N(\epsilon) = \begin{cases} N(0) & -D < \epsilon < D, \\ 0 & \text{для всех других значений;} \end{cases} \quad (7.94)$$

тогда интеграл для $\epsilon = 0$ дает

$$-N(0) \ln \frac{k_B T}{D} + \text{const.} \quad (7.95)$$

Поскольку в удельное сопротивление входит квадрат амплитуды рассеяния, произведение члена первого порядка и этого члена второго порядка дает величину, пропорциональную $J^3 \ln T$.

Для антиферромагнитного обмена ($J < 0$) сопротивление возрастает с понижением температуры, как видно из рис. 7.10. Однако расходимость при $T \rightarrow 0$ показывает, что теория возмущений в этой области неприменима. Последнее весьма интересное обстоятельство послужило стимулом для интенсивных исследований. Более десяти лет ученые пытались найти решение проблемы — экспериментаторы изучали закономерности явления, а теоретики исследовали свойства $s-d$ -гамильтониана и гамильтониана Андерсона.

Первая попытка улучшить вычисления Кондо привела к выражению для амплитуды рассеяния, расходящемуся при конечной температуре Кондо, которая определялась следующим качественным выражением:

$$T_K = D \exp[1/2JN(\epsilon_F)], \quad (7.96)$$

Хотя расходимость означала, что все еще отсутствует полное решение проблемы, она указывала на возникновение резонанса в амплитуде рассеяния на ферми-уровне. Таким образом, эффект Кондо в основном связан с вызванной примесью неустойчивостью поверхности Ферми. Много усилий было затрачено на выяснение характера основного состояния. С самого начала предполагалось, что оно должно быть синглетным, однако только недавно с помощью точной диагонализации ¹⁾ $s-d$ -гамильтониана Эндрью

¹⁾ См. Tsvelik A. M., Viggmann P. P. — Adv. Phys., 1983, v. 32, p. 453. — Прим. ред.

[7.15] и Вигман [7.16] доказали, что основное состояние представляет собой синглет. Йосида с соавторами [7.17] показали, что если взять синглетную волновую функцию в виде

$$\Psi_{\text{Kondo}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}\psi_{\downarrow} - \chi_{\downarrow}\psi_{\uparrow}), \quad (7.97)$$

где χ_{σ} — волновая функция примесного спина, то в компоненту $\psi_{\uparrow}$ волновой функции электрона проводимости вносят одинаковый вклад волновые функции связанного с примесью электрона (со спином вниз) и связанной с ней дырки (со спином вверх), как схематически изображено на рис. 7.14.

Андерсон [7.18] рассмотрел также влияние синглетного основного состояния на фазовые сдвиги электронов проводимости. Для случая хорошо локализованного момента в приближении Хартри—Фока, обсуждавшемся ранее, $\delta_{\uparrow} = \pi$, а $\delta_{\downarrow} = 0$. Однако если мы рассматриваем синглетное основное состояние, то имеется инвариантность относительно вращений и фазовый сдвиг не должен зависеть от σ . Андерсон постулировал, что в окрестности уровня Ферми фазовые сдвиги будут такими, как изображено на рис. 7.14. Появление фазового сдвига $\pi/2$ на уровне Ферми означает появление здесь резонанса, который иногда называют резонансом Абрикосова—Сула; он также показан на рис. 7.14. Пик плотности состояний был получен также в работе [7.19] непосредственно из *гамильтониана Андерсона*. Было показано, что этот пик имеет ширину $k_B T_K$ и исчезает при температуре Кондо. Если рассматривать только электроны с характерной энергией в интервале $k_B T_K$ около уровня Ферми, то соответствующая ширина линии будет

$$\xi_K = \frac{v_F}{k_B T_K}. \quad (7.98)$$

Нозьер [7.20] указал также на то, что если система находится в синглетном основном состоянии, то можно использовать теорию ферми-жидкости для получения ряда соотношений между различными физическими величинами. Таким образом, в теории эффекта Кондо мы рассматриваем электроны как перенормированную жидкость квазичастиц. Как уже говорилось в гл. 4, при этом физические величины должны быть функционалами от функции распределения квазичастиц n_k . В рассматриваемом случае при наличии примесей для описания квазичастиц удобно использовать фазовые сдвиги. Предполагая, что имеется только s -рассеяние, по аналогии с (4.65) имеем

$$\begin{aligned} \delta_{\sigma}(\epsilon) &= \delta_0(\epsilon) + \sum_{\epsilon', \sigma'} \phi_{\sigma\sigma'}(\epsilon, \epsilon') \delta_{n_{\sigma'}}(\epsilon') + \dots = \\ &= \delta_0 + \alpha\epsilon + \phi_{\sigma\sigma} \sum_{\epsilon'} \delta n_{\sigma}(\epsilon') + \phi_{\sigma, -\sigma} \sum_{\epsilon'} \delta n_{-\sigma}(\epsilon') + \dots \end{aligned} \quad (7.99)$$

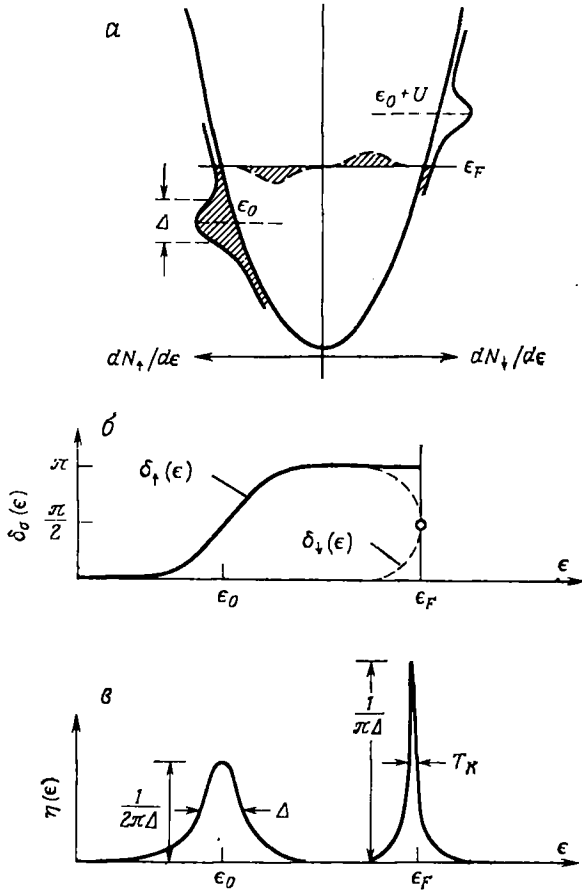


Рис. 7.14. *а* — схематическое изображение видоизменения решения Хартри — Фока благодаря резонансу на уровне Ферми. (Резонанс обусловлен наполовину электроном со спином, направленным вниз, а наполовину дыркой со спином вверх.) *б* — зависимость фазового сдвига от энергии. *в* — зависимость локальной плотности состояний от энергии.

Вводя следующие определения: $\phi_{\sigma, \sigma} \pm \phi_{\sigma, -\sigma} = 2\phi_{s, a}$, где s обозначает симметричную и a — антисимметричную комбинации, $\delta n = \delta n_{\uparrow} + \delta n_{\downarrow}$ и $m = \delta n_{\uparrow} - \delta n_{\downarrow}$, получаем

$$\delta_{\sigma}(\epsilon) = \delta_0 + \alpha\epsilon + \phi_s \delta n + \phi_a m \sigma. \quad (7.100)$$

Заметим, что если сдвиг фазы близок к $\pi/2$, то поскольку для s -волны выражение для него аналогично (7.53), величина α представляет собой обратную ширину резонанса, которая в данном случае как раз равна $1/k_B T_K$.

Из выражения (7.56) для изменения плотности состояний имеем

$$\eta_0 = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_\sigma}{d\epsilon} = \frac{\alpha}{\pi}, \quad (7.101)$$

что соответствует следующему изменению электронной теплоемкости:

$$\frac{C_{\text{imp}}}{C} = \frac{\alpha}{\pi N_0(\epsilon_F)}. \quad (7.102)$$

Чтобы найти восприимчивость, заметим, что при наличии внешнего поля фазовые сдвиги определяются выражением

$$\delta_\uparrow - \delta_\downarrow = 2\phi_a m + 2g\mu_B H \pi N_0(\epsilon_F). \quad (7.103)$$

Но, поскольку $\delta_\sigma = \pi \langle n_\sigma \rangle$, а $\delta_\uparrow - \delta_\downarrow = \pi m$, имеем

$$\chi = \frac{g\mu_B m}{H} = 2N_0(\epsilon_F) g^2 \mu_B^2 \frac{1 + \alpha/\pi N_0(\epsilon_F)}{1 - 2\phi_a/\pi}. \quad (7.104)$$

Отметим, что это выражение аналогично по виду полученному ранее выражению (4.80) для восприимчивости однородной системы. Нозьер обратил внимание на два обстоятельства, которые позволили ему связать изменение теплоемкости с изменением восприимчивости. Во-первых, резонанс Абрикосова—Сула привязан к ферми-поверхности, поэтому при одинаковом сдвиге величины ϵ и химического потенциала μ фазовый сдвиг не изменяется. Учитывая выражение (7.100) и то, что $\delta n = 2N_0(\epsilon_F) \Delta\epsilon$, тогда получаем

$$\alpha + 2N_0(\epsilon_F) \phi^s = 0. \quad (7.105)$$

Во-вторых, Нозьер предположил, что в состоянии Кондо взаимодействуют только антипараллельные спины, т. е. $\phi_{\sigma\sigma} = 0$, а $\phi^s = = \phi^a$. В этом случае из (7.105) следует, что $2N_0(\epsilon_F) \phi^a/\alpha = 1$, и поэтому

$$\frac{\chi_{\text{imp}}/\chi}{C_{\text{imp}}/C} = 2. \quad (7.106)$$

Как мы видим, в состоянии Кондо относительное увеличение восприимчивости *в два раза* больше относительного увеличения теплоемкости. Такой результат впервые был численно получен Вильсоном [7.21]; для невзаимодействующих систем указанное отношение равно единице.

7.4. СЛУЧАЙНЫЙ ОБМЕН

При рассмотрении эффекта Кондо исследуется поведение отдельной примеси. Когда концентрация примеси возрастает, существенным становится магнитное взаимодействие между примесями. Поскольку это взаимодействие осуществляется через элек-

троны проводимости, оно распространяется гораздо дальше ближайших соседей. В результате эффекты такого взаимодействия начинают проявляться при типичных концентрациях порядка $5 \cdot 10^{-5}$.

7.4.1. РККИ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Как мы видели в разд. 2.2, между s -электронами и ядерными моментами имеется контактное сверхтонкое взаимодействие. Фредлих и Набарро [7.22] первыми предположили, что это взаимодействие может привести к поляризации ядерных моментов. Истинную форму взаимодействия, однако, получили только Рудерман и Киттель [7.23]. В полной аналогии с этим ядерным взаимодействием обменное взаимодействие между электронами проводимости и локализованными электронами может также приводить к косвенному взаимодействию между локализованными электронными моментами. Зинер [7.24] предположил, что такое взаимодействие может обуславливать ферромагнетизм переходных металлов. Касуя [7.25] исследовал это взаимодействие более подробно, особенно в связи с его влиянием на спиновые волны и электропроводность. Иосида [7.26] использовал косвенное взаимодействие для объяснения магнитных свойств сплавов CuMn . В силу сказанного косвенное взаимодействие магнитных моментов через электроны проводимости называют *взаимодействием Рудермана—Киттеля—Касуи—Иосиды* (РККИ).

Вид РККИ-взаимодействия легко получить с помощью введенной нами обобщенной восприимчивости. Допустим, что взаимодействие между локализованным спином S_α , расположенным в точке $\mathbf{r} = 0$, и спинами электронов проводимости $\mathbf{s}_i$ имеет вид

$$-J \sum_i S_\alpha \cdot \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r}_i).$$

На каждый электрон проводимости действует тогда эффективное поле, определяемое выражением

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{J}{g\mu_B} S_\alpha \delta(\mathbf{r}). \quad (7.107)$$

Отклик электронного газа на такое поле определяется восприимчивостью $\chi(\mathbf{q})$. Так как фурье-образ этого поля имеет вид

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{q}) = -\frac{J}{g\mu_B} S_\alpha, \quad (7.108)$$

спиновая плотность в точке $\mathbf{r}$ равна

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{J}{g^2 \mu_B^2 V} \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} S_\alpha. \quad (7.109)$$

Для газа свободных электронов величина $\chi(\mathbf{q})$ дается формулой (3.85). Сумма по $\mathbf{q}$ в (7.109) вычисляется путем перехода от сумми-

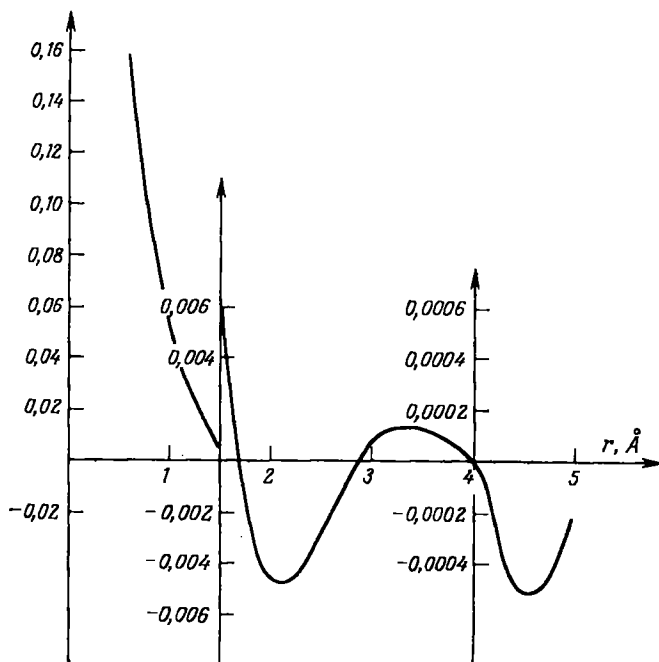


Рис. 7.15. Спиновая плотность электронов проводимости, обусловленная примесным спином в металлической решетке.

рования к интегрированию. Интеграл легко найти с помощью интегрального представления [7.27]

$$\ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| = 2 \int_0^{\infty} \frac{dx \sin(2k_F x) \sin(qx)}{x}. \quad (7.110)$$

Результат имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_q \chi(q) e^{iq \cdot r} &= \frac{3g^2 \mu_B^2 (N/V)}{8\epsilon_F} \frac{1}{2\pi^2 r} \int dq q F\left(\frac{q}{2k_F}\right) \sin qr = \\ &= \frac{3g^2 \mu_B^2 (N/V)}{8\epsilon_F} \frac{k_F^3}{16\pi} \left[\frac{\sin 2k_F r - 2k_F r \cos 2k_F r}{(k_F r)^4} \right]. \end{aligned} \quad (7.111)$$

График функции, заключенной в фигурные скобки, представлен на рис. 7.15.

Итак, мы видим, что при введении в металл локализованного момента спины электронов проводимости создают вблизи него осциллирующую поляризацию. Осцилляции спиновой плотности имеют такую же форму, как и фриделевские осцилляции плотности

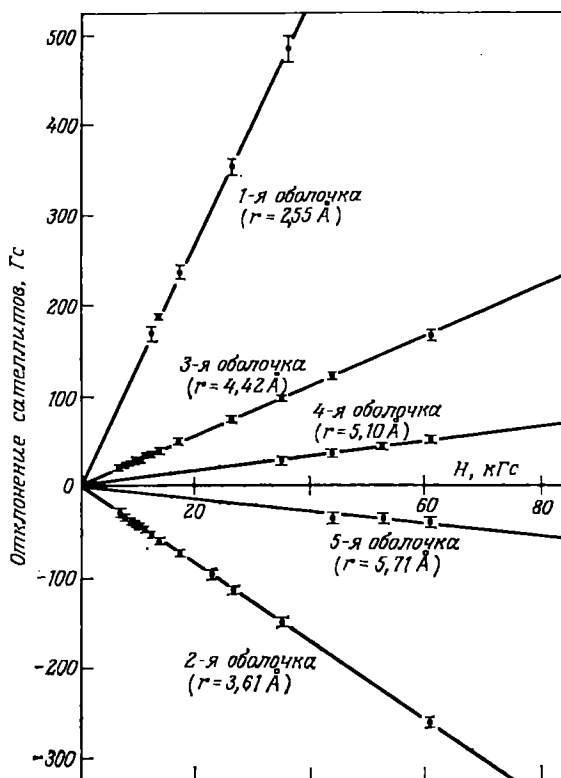


Рис. 7.16. Зависимость отклонения спутников от основного резонанса в Cu^{63} от магнитного поля при 300 К.

заряда, которые возникают при экранировке заряда примеси электронным газом.

Наиболее непосредственное подтверждение осцилляторного характера этого взаимодействия было получено при изучении ЯМР. Например, для CuFe спектр ядерного резонанса содержит сильную линию Cu^{63} , сдвинутую за счет эффекта Найта, по сравнению с наблюдаемой в чистой меди линии, и различные спутничные линии, соответствующие ядрам Cu . Эти линии находятся внутри РККИ-осцилляций вокруг примеси Fe . Ядра Cu чувствуют сверхтонкое контактное поле $\delta H(r, T) = -\frac{8}{3} \pi g \mu_B \sigma(r, T)$, которое обуславливается спиновой поляризацией электронов проводимости:

$$\sigma(r, T) = \chi_{\text{imp}}(T) H f(r),$$

где $\chi_{\text{imp}}(T)$ — восприимчивость одной примеси Fe , а $f(r)$ определяет пространственную зависимость взаимодействия РККИ. При

увеличении внешнего поля поляризация примеси $\sigma(\mathbf{r}, T)$ возрастает, поэтому спутники отодвигаются от основной линии, причем наклон линии, изображающей зависимость расстояния до спутников от магнитного поля, зависит от $f(\mathbf{r})$. На рис. 7.16 показана зависимость от поля отклонения для пяти спутников [7.28]. Наличие как положительного, так и отрицательного наклонов есть результат осцилляторного характера функции $f(\mathbf{r})$.

Если имеется еще один локализованный спин S_B в точке $\mathbf{r}$, то он взаимодействует и с индуцированной спиновой плотностью, что приводит к эффективному взаимодействию между локализованными спинами, которое имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{РККУ}} = - \frac{J^2}{g^2 \mu_B^2 V} \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{S}_\beta. \quad (7.112)$$

Проявления этого взаимодействия весьма многообразны. Рудерман и Киттель [7.23] показали, что оно приводит к уширению линии поглощения при ядерном магнитном резонансе. Оно обуславливает также обменную связь между локализованными моментами в редкоземельных металлах. Как мы видели в гл. 4, осцилляторный характер взаимодействия приводит к возникновению гелимагнетизма в таких веществах.

7.4.2. СПИНОВЫЕ СТЕКЛА

Как мы видели, обмен между локальными моментами в металле может быть положительным (ферромагнетик) или отрицательным (антиферромагнетик). Отсюда следует, что некоторые спины находятся в положениях, где они не могут минимизировать все обменные взаимодействия. Такую ситуацию, изображенную на рис. 7.17, называют фрустрацией. Первую модель спиновой системы, учитывающую фрустрацию, предложили Эдвардс и Андерсон [7.29]. В соответствии с их моделью спины в каждой ячейке регулярной решетки взаимодействуют с z соседями посредством обменного интеграла J_{ij} , который является случайным и определяется функцией распределения вероятности $P(J_{ij})$.

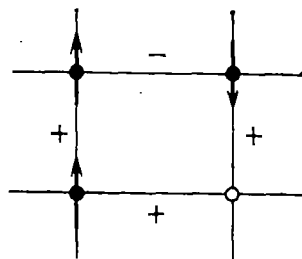


Рис. 7.17. Простой пример фрустрации. Знак здесь относится к обмену. Таким образом, если три спина выстроены, как показано на рисунке, то четвертый образует фрустрацию.

Чтобы качественно понять, какие результаты могут быть получены с помощью такой модели, рассмотрим уравнение эффективного поля (4.36) для теплового среднего значения спина $1/2$

$$\langle S_i \rangle = \text{th} \left(\sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle / k_B T \right). \quad (7.113)$$

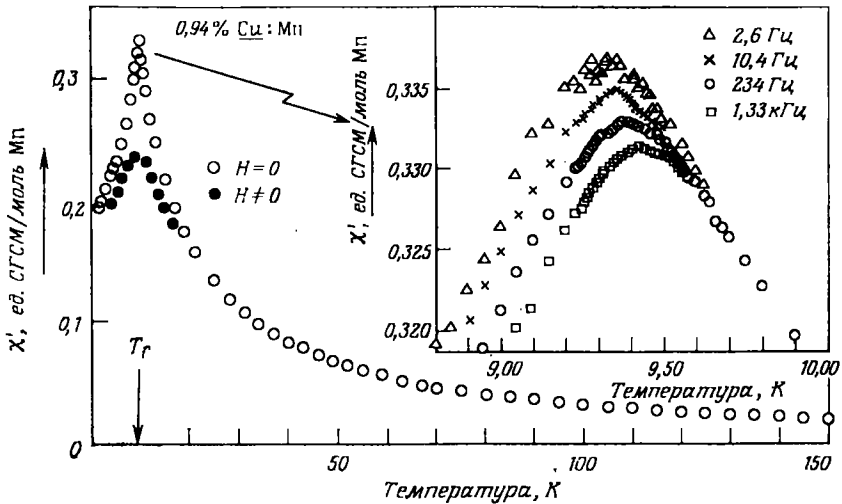


Рис. 7.18. Температурная зависимость динамической восприимчивости для Cu : Mn.

Линеаризация выражения (7.113) дает

$$\langle S_i \rangle = \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle / k_B T. \quad (7.114)$$

Если произвести усреднение по всем J_{ij} в предположении $\bar{J}_{ij} = 0$, то оказывается, что $\langle \bar{S}_i \rangle = 0$. Однако если возвести уравнение (7.114) в квадрат и снова произвести усреднение по всем обменам, то получим

$$\overline{\langle S_i \rangle^2} = \frac{z}{(k_B T)^2} \bar{J}_{i,i}^2 \overline{\langle S_j \rangle^2}. \quad (7.115)$$

Это означает, что величина $\overline{\langle S_i \rangle^2}$ становится отличной от нуля при критической температуре $T_f = z \bar{J}_{i,i}^2 / k_B$ и может рассматриваться как параметр порядка q . То, что $\overline{\langle S_i \rangle^2} \neq 0$, а $\langle \bar{S}_i \rangle = 0$, указывает на наличие спиновых конфигураций, в каждой из которых спин заморожен в каком-то направлении, причем эти направления случайно изменяются от точки к точке сплава. Такую систему обычно называют *спиновым стеклом*. Решение, полученное методом эффективного поля для модели Эдвардса—Андерсона, как и теория Шеррингтона и Киркпатрика со случайным обменом в модели Изинга [7.30] с бесконечно большим радиусом взаимодействия, приводит к острому пику зависимости динамической восприимчивости от температуры при низких значениях внешнего постоянного поля. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 7.18. Однако обе теории предсказывают также острый пик

для теплоемкости при температуре T_f , который, как видно из рис. 7.19, не наблюдается. Возникает вопрос: существует ли реальный фазовый переход в спиновом стекле или имеет место постепенное замораживание спинов?

Трудности отчасти связаны с техникой вычисления термодинамических величин в рассматриваемых моделях. Свободная энергия при данном виде обменного взаимодействия $\{J_{ij}\}$ равна

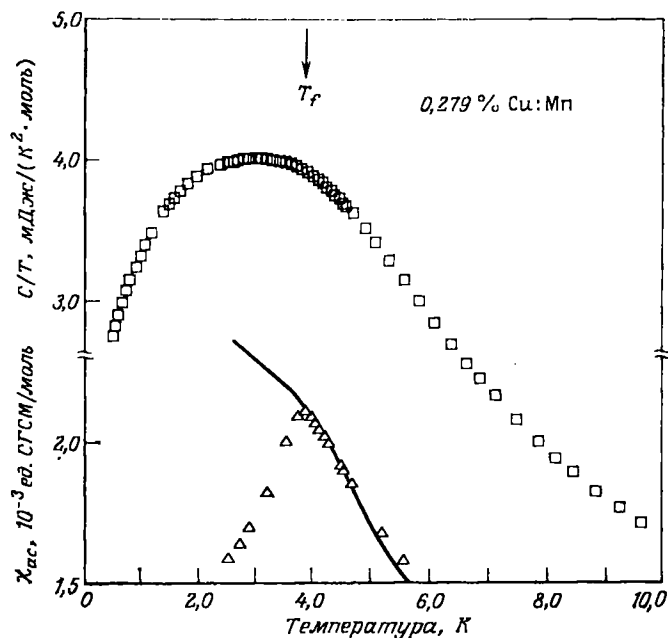


Рис. 7.19. Температурная зависимость теплоемкости (верхняя кривая) и динамической восприимчивости для 1 моль сплава Cu : Mn.

— $k_B T \ln Z \{J_{ij}\}$. Тогда среднее по функции распределения вероятностей $P(J_{ij})$ определяется выражением

$$F = -k_B T \int \prod_{ij} P(J_{ij}) \ln Z \{J_{ij}\} dJ_{ij}.$$

Для упрощения усреднения логарифма Эдвардс и Андерсон воспользовались тождеством

$$\ln Z = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} (Z^n - 1),$$

где Z^n — статистическая сумма для n тождественных «реplik» первоначальной системы. Усреднение по обмену теперь производится до температурного усреднения по спинам. Поступая таким образом, мы сталкиваемся с корреляционными функциями типа

$\langle S_i^\alpha S_i^\beta \rangle_n = \langle Q_{\alpha\beta} \rangle_n$, содержащими спины из *различных* реплик. Поскольку реплики введены только для удобства вычислений, следует полагать, что все эти корреляционные функции в пределе $n \rightarrow 0$ должны быть равны параметру порядка Эдвардса — Андерсона q . Однако Де Алмейда и Таулес [7.31] показали, что такое допущение является слишком жестким, и предположили, что истинное решение включает нарушение симметрии реплик. Однако имеется бесконечное число способов нарушения симметрии,

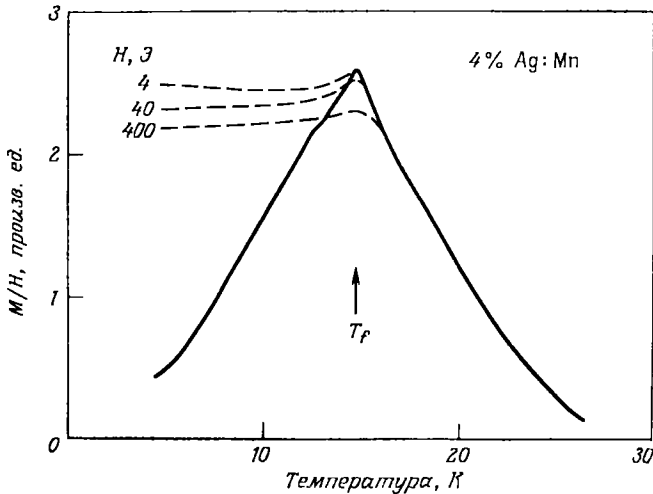


Рис. 7.20. Температурная зависимость намагниченности при охлаждении в нулевом поле для Ag : Mn.

а теория реплик не дает явного ответа на вопросы, какой путь правилен и каков физический смысл различных параметров порядка и нарушений симметрии. Сейчас продолжается изучение динамических свойств модели Эдвардса—Андерсона в надежде на то, что оно позволит понять свойства магнитных систем со случайным обменом [7.32].

При сравнении экспериментальных результатов с теоретическими моделями случайного обмена возникает другая трудность. Именно, эти данные дают основание предполагать, что реальные системы могут оказаться значительно более сложными. Например, динамическая восприимчивость слабо зависит от частоты, как видно из врезки на рис. 7.18, а статическая восприимчивость обнаруживает зависимость от времени и необратимость. На рис. 7.20 показана статическая восприимчивость Mn в Ag. Сплошная кривая была получена следующим способом: образец охлаждался в нулевом магнитном поле (с компенсацией магнитного поля Земли), после чего измерялась восприимчивость при повышении температуры. С другой стороны, если охлаждать образец в магнит-

ном поле, которое используется для измерения восприимчивости, то получаются бóльшие значения, изображенные на рис. 7.20 штриховыми линиями. Эти кривые для восприимчивости, полученные при охлаждении образца в поле, воспроизводимы, тогда как кривые, полученные при охлаждении в нулевом поле, невоспроизводимы. Более того, если остановиться при данной температуре $T < T_f$ на кривой, соответствующей охлаждению в нулевом поле, и включить поле, то намагниченность со временем возрастает логарифмически, приближаясь к значению для ненулевого поля. Вероятно, такое поведение связано с существованием большого числа низколежащих состояний, разделенных барьерами, которые ограничивают фазовое пространство, разрешенное для системы. Магнитные свойства при низкой температуре определяются формой барьеров.

7.4.3. МИКТОМАГНЕТИЗМ

Зависимость от времени и необратимость наблюдаются также и у более концентрированных сплавов. Поскольку в этом случае восприимчивость имеет сходство с антиферромагнитной, а остаточная намагниченность после охлаждения в поле характерна для ферромагнетика, Бек [7.33] назвал такие сплавы «миктомагнетики», от греческого слова «миктос» — смешанный. Возможно, что миктомагнитное поведение обусловлено ферромагнитными кластерами. Рассмотрим часть образца, содержащую сильно скоррелированные спины и обладающую магнитным моментом μ . Предположим, что ориентация момента определяется энергией анизотропии $-\mu H_A \cos^2 \alpha$, где α — угол между магнитным моментом и осью легкого намагничивания. Момент устойчив для $\alpha = 0$ или $\alpha = \pi$, причем эти два направления разделены энергетическим барьером высотой μH_A . Если кластер поворачивается когерентно, т. е. если в нем все спины сохраняют взаимную ориентацию при повороте, то момент будет изменяться со скоростью, определяемой законом Аррениуса

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp(-\mu H_A / k_B T).$$

При $\mu H_A \sim k_B T$ кластер ведет себя как парамагнетик; такая ситуация называется *супермагнетизмом* [7.34]. Швинк и др. [7.35] предложили модель, согласно которой концентрированные сплавы состоят из суперпарамагнитных кластеров с одинаковыми моментами и полями анизотропии, но со *случайно распределенными осями* легкого намагничивания. Эта модель почти полностью описывает экспериментально наблюдаемое поведение $M(t, H, T)$ для таких систем, как CuMn и AuFe .

По мере возрастания концентрации образование кластеров становится все более заметным. В конце концов достигается такое

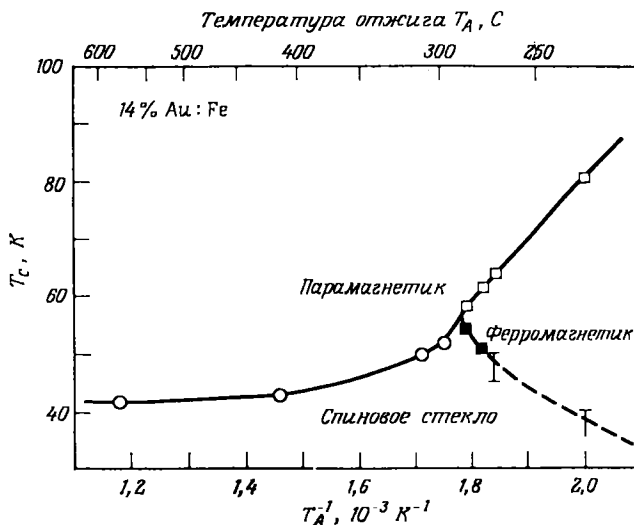


Рис. 7.21. Магнитная фазовая диаграмма: зависимость T_c от обратной температуры отжига T_A . Светлые квадраты — переход парамагнетик — ферромагнетик; светлые кружки — переход парамагнетик — спиновое стекло, черные квадраты — переход ферромагнетик — спиновое стекло. Вертикальные отрезки указывают погрешность измерений, оцененную по динамической восприимчивости.

значение концентрации, называемое порогом перколяции, когда у каждой магнитной ячейки имеется по крайней мере один ближайший магнитный сосед, и дальний порядок может распространяться на весь материал. При каждой данной концентрации эффективность образования атомных кластеров зависит от способа изготовления образца. Крейн и Краус [7.36], например, изучали влияние отжига для Au:Fe. Известно, что обратная температура отжига $1/T_A$ пропорциональна степени образования атомных кластеров. На рис. 7.21 представлена магнитная фазовая диаграмма для 14%-ного сплава. В частности, представляет интерес переход от ферромагнетизма в состояние без спонтанной намагниченности при низких температурах. Вероятно, здесь само ферромагнитное состояние обладает большой степенью беспорядка.

Глава 8

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Рассеяние тепловых нейтронов лежит в основе исключительно мощного способа исследования твердого тела. Широкие возможности метода связаны с тем, что тепловые (300 К) нейтроны имеют длину волны $\lambda \approx 1,6 \text{ \AA}$. Это означает, что их энергия и длина волны сравнимы с соответствующими величинами для возбуждений в кристаллах. Именно нейтронному рассеянию почти всегда принадлежит последнее слово в определении упорядочения спинов, распределений спиновой плотности и дисперсионных соотношений для спиновых волн. Подробное обсуждение экспериментальных методов, используемых при исследовании нейтронного рассеяния, со ссылками на оригинальные работы можно найти в книге [8.1].

8.1. СЕЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Нейтронный эксперимент состоит по существу в том, что коллимированный пучок монохроматических нейтронов посылается на образец и измеряется энергетический спектр нейтронов, рассеянных в некотором направлении. Таким образом, измеряемой величиной является дифференциальное сечение рассеяния. В настоящей главе будет рассмотрен вопрос о зависимости сечения рассеяния от состояния кристалла [8.2, 8.3].

Если оператор взаимодействия нейтронов с рассеивателем есть $V(\mathbf{r})$, то вероятность того, что нейтрон будет рассеян из начального состояния $(\mathbf{k}, m_s)$ в конечное состояние $(\mathbf{k}', m'_s)$, а система перейдет из состояния α в α' , в борновском приближении равна

$$\frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \alpha', m'_s \left| \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \right| \alpha, m_s \right\rangle \right|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m_0} + E_{\alpha'} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - E_{\alpha} \right), \quad (8.1)$$

где $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, L^3 — объем образца, m_0 — масса нейтрона. Число нейтронов, рассеянных в телесный угол $d\Omega'$ в направлении $\mathbf{k}'$ и имеющих импульс между $\hbar k'$ и $\hbar(k' + dk')$, получается путем умножения выражения (8.1) на число состояний в элементе фазового объема, который равен

$$\frac{k'^2 dk' d\Omega'}{(2\pi/L)^3}. \quad (8.2)$$

Поскольку энергия и импульс нейтронов связаны соотношением $E' = \hbar^2 k'^2 / 2m_0$, последнее выражение приобретает вид

$$\frac{m_0 L^3 k'}{8\pi^3 \hbar^2} d\Omega' dE'. \quad (8.3)$$

Дифференциальное сечение рассеяния определяется как отношение числа нейтронов, рассеянных в единицу времени в единичный телесный угол, к падающему потоку. Плотность потока нейтронов, имеющих скорость v и находящихся в объеме L^3 , равна

$$\frac{v}{L^3} = \frac{\hbar k}{m_0 L^3}. \quad (8.4)$$

Поэтому дифференциальное сечение рассеяния можно записать как

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right|_{\alpha, m_s \rightarrow \alpha', m'_s} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \times \\ \times |\langle \alpha', m'_s | V(-\mathbf{x}) | \alpha, m_s \rangle|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m_0} + E_{\alpha'} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - E_{\alpha} \right). \quad (8.5)$$

Теперь нужно произвести суммирование по конечным состояниям α' и m'_s и усреднить по начальным состояниям α и m_s , используя распределение вероятностей P_{α} . Это распределение может быть бoльцмановским

$$P_{\alpha} = \frac{\exp(-E_{\alpha}/k_B T)}{\sum_{\alpha} \exp(-E_{\alpha}/k_B T)} \quad (8.6)$$

или каким-нибудь другим (например, распределением Бозе—Эйнштейна в случае фононов). Таким образом, имеем

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = \sum_{\alpha, m_s} P_{\alpha} P_{m_s} \sum_{\alpha', m'_s} \frac{k'}{k} \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \times \\ \times |\langle \alpha', m'_s | V(-\mathbf{x}) | \alpha, m_s \rangle|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m_0} + E_{\alpha'} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - E_{\alpha} \right). \quad (8.7)$$

Это общий результат, который составляет основу нашего рассмотрения рассеяния нейтронов.

Нейтроны взаимодействуют с кристаллом двумя путями: посредством ядерного взаимодействия и посредством магнитного дипольного взаимодействия.

8.2. ЯДЕРНОЕ РАССЕЯНИЕ

Хотя нас интересует преимущественно магнитное рассеяние, обсудим коротко вклад ядерного рассеяния, чтобы понять, какие усложнения оно может вносить в экспериментальные результаты. Рассмотрим сначала рассеяние на *одном* фиксированном ядре, имеющем нулевой спин и расположенном в точке $\mathbf{R}$. Поскольку радиус взаимодействия очень мал, при тепловых энергиях нейтронов рассеяние будет изотропным. Причина заключается в том, что на малых расстояниях от ядра угловой момент нейтрона очень мал. Поэтому имеет место только рассеяние s -волны. Единствен-

ный вид взаимодействия $V(\mathbf{r})$, который дает изотропное рассеяние в борновском приближении, — это δ -функция.

Итак, мы полагаем

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (8.8)$$

где a называется *длиной рассеяния*. Она представляет собой феноменологическую характеристику ядерного рассеяния, которое с большим трудом поддается прямым вычислениям. Выражение (8.8), называемое *псевдопотенциалом Ферми*, определяет полное сечение

$$\sigma = 4\pi |a|^2. \quad (8.9)$$

Длина рассеяния считается величиной, не зависящей от энергии нейтронов. Это справедливо при малых энергиях нейтронов.

Рассмотрим теперь рассеяние на *многих* жестко закрепленных ядрах, расположенных в узлах решетки п. Если мы имеем дело с химическим соединением или в кристалле присутствуют изотопы, то амплитуды рассеяния для разных ядер могут быть различны. Тогда полный псевдопотенциал имеет вид

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{n}). \quad (8.10)$$

Он приводит к следующему дифференциальному сечению:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} &= \\ &= \sum_{\alpha, m_s} P_{\alpha} P_{m_s} \sum_{\alpha', m'_s} \frac{k'}{k} \left| \left\langle \alpha', m'_s \left| \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \right| \alpha, m_s \right\rangle \right|^2 \cdot \delta(\text{энергия}). \end{aligned} \quad (8.11)$$

Здесь α относится ко всем квантовым числам, необходимым для описания кристалла. В частности, α и α' могут характеризовать распределение изотопов и ориентацию ядерных спинов. С хорошей степенью точности можно считать энергию не зависящей от этих величин. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega'} &= \sum_{\alpha, m_s} P_{\alpha} P_{m_s} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})] \langle \alpha, m_s | a_{\mathbf{m}}^* a_{\mathbf{n}} | \alpha, m_s \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})] \langle a_{\mathbf{m}}^* a_{\mathbf{n}} \rangle. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Поскольку корреляция между $a_{\mathbf{n}}$ и $a_{\mathbf{m}}^*$ для $\mathbf{n} \neq \mathbf{m}$ отсутствует, имеем

$$\langle a_{\mathbf{m}}^* a_{\mathbf{n}} \rangle = \langle a_{\mathbf{m}}^* \rangle \langle a_{\mathbf{n}} \rangle = |\langle a \rangle|^2.$$

Поэтому можно записать

$$\langle a_{\mathbf{m}}^* a_{\mathbf{n}} \rangle = |\langle a \rangle|^2 + (\langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2) \Delta(\mathbf{n} - \mathbf{m}). \quad (8.13)$$

Это позволяет разделить сечение на две части:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{incoh}}, \quad (8.14)$$

где

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{coh}} = |\langle a \rangle|^2 \left| \sum_n e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{n}} \right|^2 \quad (8.15)$$

есть сечение когерентного рассеяния,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{incoh}} = N (\langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2) \quad (8.16)$$

— сечение некогерентного рассеяния.

Мы видим, что только средний рассеивающий потенциал $\langle a \rangle$ приводит к интерференционным эффектам и когерентному рассеянию, тогда как некогерентное рассеяние пропорционально средне-квадратичному отклонению $\langle |a - \langle a \rangle|^2 \rangle$. Если ядро обладает отличным от нуля спином, то амплитуда ядерного рассеяния зависит от взаимной ориентации спинов ядра и нейтрона. Поскольку ядерные спины ориентированы беспорядочно, возникает большое некогерентное рассеяние. Это прекрасно видно на рис. 8.1, где сравниваются сечения рассеяния для дейтерида и гидрида тория. Так как у дейтерия нет ядерного спина, в дейтериде тория неупорядоченность спинов не вносит вклада в некогерентное рассеяние.

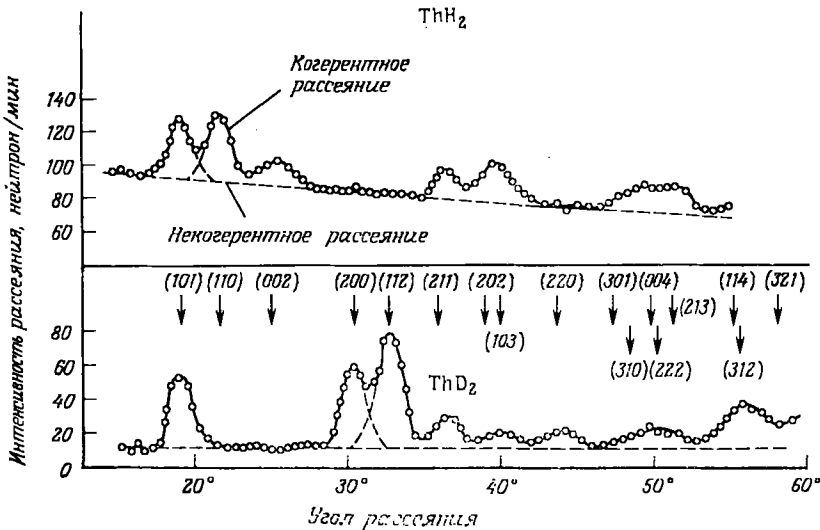


Рис. 8.1. Дифракция нейтронов на поликристаллах ThH_2 и ThD_2 [8.4].

8.2.1. БРЭГГОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ

Когерентное рассеяние на жесткой решетке называют также *брэгговским рассеянием*. Оно определяется суммой

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}},$$

которая содержит N членов. Можно показать, что

$$\left| \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \right|^2 = \frac{(2\pi)^3 N}{V_0} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}), \quad (8.17)$$

где V_0 — объем одной элементарной ячейки, а $\mathbf{G}$ — вектор обратной решетки. С этим важным результатом мы будем встречаться много раз. Сечение когерентного (или брэгговского) рассеяния приобретает вид

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{coh}} = |\langle a \rangle|^2 \frac{(2\pi)^3 N}{V_0} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}). \quad (8.18)$$

Если в одной ячейке содержится более одного атома, например r атомов в точках с радиус-векторами $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$, отсчитываемыми от некоторой точки внутри ячейки, то

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{coh}} = \frac{(2\pi)^3 N}{V_0} \sum_{\mathbf{G}} |F(\mathbf{G})|^2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}), \quad (8.19)$$

где

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{i=1}^r \langle a_i \rangle e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{q}_i}$$

— *структурный фактор* ячейки.

Важно отметить, что когерентное рассеяние имеет место только при условии

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}. \quad (8.20)$$

Возводя это соотношение в квадрат и используя тот факт, что проекция вектора обратной решетки на некоторое направление hkl равна целому числу, умноженному на 2π и на обратное расстояние между кристаллическими плоскостями в этом направлении $d(hkl)$, получаем известный закон Брэгга

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)}, \quad (8.21)$$

где 2θ — угол между падающим и дифрагированным пучками.

8.2.2. РАССЕЯНИЕ НА ФОНОНАХ

Рассмотрим теперь сечение рассеяния в том случае, когда ионы смещены от своих положений в узлах решетки $\mathbf{n}$ на некоторую величину $\mathbf{u}_n$. Положение ионов определяется тогда формулой

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{n} + \mathbf{u}_n, \quad (8.22)$$

и сечение рассеяния принимает вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = \sum_{\alpha, m_s} P_{\alpha} P_{m_s} \sum_{\alpha', m'_s} \frac{k'}{k} \times \\ \times \left| \left\langle \alpha', m'_s \left| \sum_n a_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_n) \right| \alpha; m_s \right\rangle \right|^2 \cdot \delta(\text{энергия}). \quad (8.23)$$

Координаты системы α и α' относятся теперь и к состояниям фононов, и к проекциям ядерных спинов m_I и m'_I . Развертывая последнее выражение, для рассмотренных выше матричных элементов получаем

$$\sum_n \langle m'_s, m'_I | a_n | m_s, m_I \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}) \langle \alpha' | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_n) | \alpha \rangle. \quad (8.24)$$

Смещение ионов $\mathbf{u}_n$ можно выразить через бозонные операторы, соответствующие рождению и уничтожению фононов [8.5]:

$$\mathbf{u}_n = \sum_{\mathbf{q}, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathbf{q}, s}}} [a_{\mathbf{q}, s} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}, s} + \alpha_{\mathbf{q}, s}^{\dagger} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}, s}], \quad (8.25)$$

где $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}, s}$ — единичный вектор поляризации, соответствующий фононному волновому вектору $\mathbf{q}$ и поляризации s . Фононные координаты α в приведенных выше матричных элементах можно записать теперь в явном виде как число фононов в каждом типе колебаний. Таким образом, множитель, содержащий $\mathbf{u}_n$, принимает вид

$$\left\langle n'_{\mathbf{q}_1, s_1}, n'_{\mathbf{q}_2, s_2}, \dots \left| \exp \left[i \sum_{\mathbf{q}, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathbf{q}, s}}} (a_{\mathbf{q}, s} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}, s} \cdot \boldsymbol{\kappa} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \alpha_{\mathbf{q}, s}^{\dagger} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}, s} \cdot \boldsymbol{\kappa} \right) \right] \right| n_{\mathbf{q}_1, s_1}, n_{\mathbf{q}_2, s_2}, \dots \right\rangle. \quad (8.26)$$

Используя соотношение

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-(1/2)[A, B]}, \quad (8.27)$$

где A и B — не коммутирующие между собой операторы, и разлагая экспоненты, содержащие фононные амплитуды, сечение рассеяния можно записать в виде суммы сечений многофононных процессов

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{d^2\sigma_n}{d\Omega' dE'}; \quad (8.28)$$

здесь n — полное число рождающихся фононов.

Упругое рассеяние. Рассмотрим случай, когда полное число рождающихся фононов равно нулю. Это соответствует упругому рассеянию, но при *конечных* температурах. Для $n'_{qs} = n_{qs}$ матричный элемент (8.28) при $n = 0$ с точностью до членов порядка $1/N$ имеет вид

$$\prod_{q, s} \left[1 - \frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}} \left(n_{q, s} + \frac{1}{2} \right) |\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 \right]. \quad (8.29)$$

Если подставить (8.29) в выражение для $d^2\sigma_0/d\Omega' dE'$, то при суммировании по α (числу фононов в колебании каждого типа) n_{qs} заменяется его тепловым равновесным значением $\bar{n}_{qs}$. В пределе $N \rightarrow \infty$ получаем

$$\exp \left[- \sum_{q, s} \frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}} \left(\bar{n}_{qs} + \frac{1}{2} \right) |\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 \right]. \quad (8.30)$$

Полученное выражение вместе с (8.23) и (8.24) дает полное сечение упругого рассеяния

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_0}{d\Omega' dE'} &= \sum_{m_I, m_s} P_{m_s} P_{m_I} \sum_{m'_I, m'_s} \frac{k'}{k} \times \\ &\times \sum_{n, m} \langle m_s, m_I | a_m^* | m'_s, m'_I \rangle \langle m'_s, m'_I | a_n | m_s, m_I \rangle \times \\ &\times \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})] \exp \left[- \sum_{q, s} \frac{\hbar}{NM\omega_{qs}} \times \right. \\ &\times \left. \left(\bar{n}_{qs} + \frac{1}{2} \right) |\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 \right] \delta(\text{энергия}). \end{aligned} \quad (8.31)$$

Произведем суммирование по (m'_s, m'_I) и интегрирование по энергии; тогда имеем

$$\frac{d\sigma_0}{d\Omega'} = \sum_{n, m} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})] \langle a_m^* a_n \rangle \exp (-2W), \quad (8.32)$$

где

$$W = \sum_{q, s} \frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}} \left(\bar{n}_{qs} + \frac{1}{2} \right) |\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 \quad (8.33)$$

— так называемый *множитель Дебая — Уоллера*. Сравнивая выражения (8.32) и (8.12), мы видим, что когерентное и некогерентное сечения рассеяния в данном случае отличаются от тех же величин в случае жесткой решетки лишь множителем $\exp (-2W)$. Отметим, что благодаря нулевым колебаниям этот множитель отличен от нуля даже при $T = 0$.

Однофононное рассеяние. Теперь обратимся к *неупругому* процессу, в котором участвует один фонон. В частности, рассмотрим те процессы, в которых число *поглощенных* фононов на единицу больше числа рожденных фононов. Вклад в матричные элементы для этих процессов, определяемый из (8.26), дается выражением

$$\sum_n \langle m'_s, m'_i | a_n | m_s, m_i \rangle e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{i}} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}}} \sqrt{n_{qs}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs} \times \\ \times \prod_{\mathbf{q}'s'} \left[1 - \frac{\hbar}{2NM\omega_{q's'}} \left(n_{q's'} + \frac{1}{2} \right) |\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{q's'}|^2 \right]. \quad (8.34)$$

При вычислении соответствующего сечения рассеяния в результате суммирования по распределению чисел заполнения снова возникает тепловое среднее от n_{qs}^1 . Таким образом, получаем

$$\frac{d^2\sigma_{-1}}{d\Omega' dE'} = \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{k'}{k} \sum_{\mathbf{n}, m} \langle a_m^* a_n \rangle \exp[i(\mathbf{x} + \mathbf{q})(\mathbf{n} - \mathbf{m})] \times \\ \times \frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}} \cdot \bar{n}_{qs} |\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 e^{-2W} \delta \left[\frac{\hbar}{2m_0} (k^2 - k'^2) - \hbar\omega_q \right]. \quad (8.35)$$

Исходя из уравнений (8.13), (8.15) и (8.16), можно написать

$$\langle a_m^* a_n \rangle = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} + \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} \Delta(m - n), \quad (8.36)$$

где $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi |\langle a \rangle|^2$ и $\sigma_{\text{incoh}} = 4\pi \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \}$, так что когерентная часть сечения рассеяния принимает вид

$$\left(\frac{d^2\sigma_{-1}}{d\Omega' dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{(2\pi)^3 N \sigma_{\text{coh}}}{V_0 4\pi} \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{k'}{k} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{x} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \times \\ \times \frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}} \cdot \bar{n}_{qs} |\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 e^{-2W} \delta(\text{энергия}). \quad (8.37)$$

Аналогично некогерентная часть имеет вид

$$\left(\frac{d^2\sigma_{-1}}{d\Omega' dE'} \right)_{\text{incoh}} = \frac{N\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{k'}{k} \frac{\hbar}{2NM\omega_{qs}} \bar{n}_{qs} \times \\ \times |\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{qs}|^2 e^{-2W} \cdot \delta(\text{энергия}). \quad (8.38)$$

Мы можем получить такие же выражения для процессов с *рождением* одного фонона. За подробностями отсылаем читателя к книге [8.2].

В конечном счете типичная картина нейтронной дифракции содержит брэгговский пик на *диффузном* фоне. С помощью брэгговских пиков можно определять кристаллическую структуру вещества. Диффузный фон возникает в результате трех процессов:

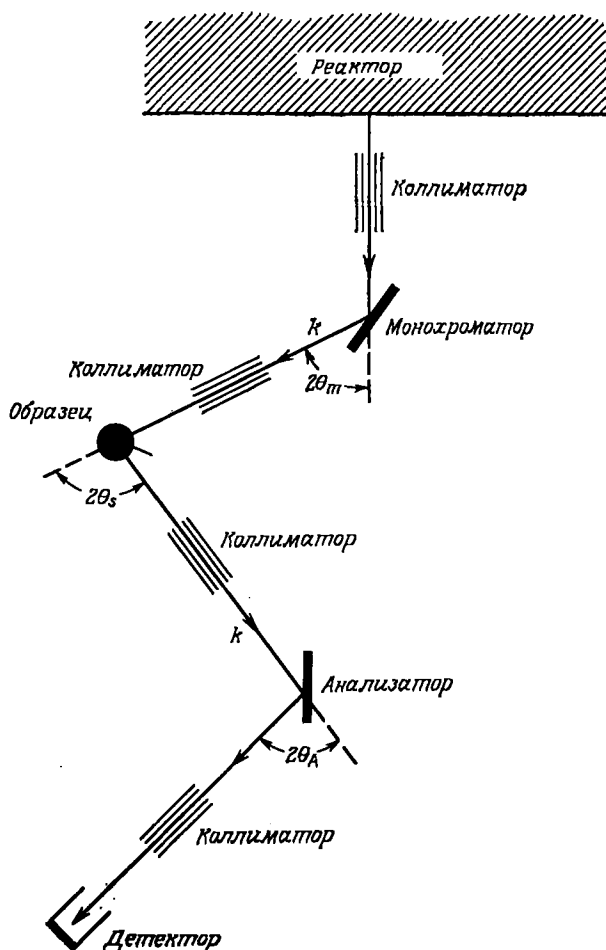


Рис. 8.2. Схематическое изображение трехосевого спектрометра.

некогерентного упругого рассеяния, когерентного неупругого рассеяния и некогерентного неупругого рассеяния. С помощью соответствующей экспериментальной техники мы можем выделить вклад когерентного неупругого рассеяния и таким образом определить закон дисперсии фононов. Если бы мы могли выделить некогерентное неупругое рассеяние, оно давало бы непосредственно плотность состояний фононов. В следующем разделе будет показано, какой вклад в спектр рассеянных нейтронов вносит магнитное рассеяние.

Измерение переданных энергии и импульса, связанных с рассеянием нейтронов, обычно осуществляется с помощью «трехосе-

вого» спектрометра. Принципиальная схема такого спектрометра показана на рис. 8.2. Источником нейтронов обычно служит ядерный реактор, хотя в качестве источников нейтронов используются также и ускорители частиц. Нейтроны с высокой энергией замедляются до тепловых энергий и выходят из реактора, имея максвелловское распределение по энергиям. Пучок с нужной энергией выделяется с помощью брэгговского отражения на кристалле первого монохроматора (рис. 8.2). Этот моноэнергетический пучок с волновым вектором $\mathbf{k}$ падает на образец. Рассеянный пучок после брэгговского отражения на кристалле анализатора имеет волновой вектор $\mathbf{k}'$ и поступает в детектор.

8.3. МАГНИТНОЕ РАССЕЯНИЕ

Теперь займемся рассмотрением взаимодействия между магнитным моментом нейтрона и магнитными моментами кристалла. Вектор-потенциал в точке $\mathbf{r}_e$, образованный магнитным моментом нейтрона μ , расположенным в точке $\mathbf{r}$, имеет вид

$$\mathbf{A} = \frac{\mu \times (\mathbf{r}_e - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|^3}. \quad (8.39)$$

Как было показано в разд. 2.2, магнитное взаимодействие вектор-потенциала $\mathbf{A}$ с электроном, обладающим импульсом $\mathbf{p}$, описывается выражением

$$V(\mathbf{x}) = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) + \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p}] - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \times \mathbf{A}(\mathbf{x}), \quad (8.40)$$

где $\mathbf{x} \equiv \mathbf{r}_e - \mathbf{r}$, а $\mathbf{p}$ действует на $\mathbf{r}_e$. В борновском приближении мы вычислили для этого взаимодействия матричный элемент между начальным и конечным состояниями. Для нейтрона это соответственно состояния $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ и $\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$. Таким образом, проинтегрировав по *нейтронным* координатам, получим

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{x}) | \mathbf{k} \rangle = & -\frac{e}{2mc} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) + \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p}] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \\ & -\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{x}} \times \mathbf{A}(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (8.41)$$

В данном случае приближение Борна справедливо, так как средняя энергия взаимодействия $\mu_e \mu_N / \chi^3 \approx 10^{-3}$ К мала по сравнению с кинетической энергией нейтрона. Если ввести обозначения $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{x}$ и $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, то взаимодействие (8.41) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & -\frac{e}{2mc} \int d\mathbf{x} \exp(-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{x}) \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_e) [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) + \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p}] - \\ & -\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \int d\mathbf{x} \exp(-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{x}) \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_e) \nabla_{\mathbf{x}} \times \mathbf{A}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (8.42)$$

Используя явный вид функции $\mathbf{A}(\mathbf{x})$, имеем $\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) = 0$, а также

$$\int d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{x}) = - (4\pi i / \kappa^2) (\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\kappa}), \quad (8.43)$$

$$\int d\mathbf{x} \exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}) [\nabla_{\mathbf{x}} \times \mathbf{A}(\mathbf{x})] = (4\pi / \kappa^2) \boldsymbol{\kappa} \times (\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\kappa}) = 4\pi [\boldsymbol{\mu} - (\hat{\boldsymbol{\kappa}} \cdot \boldsymbol{\mu}) \hat{\boldsymbol{\kappa}}]. \quad (8.44)$$

Поэтому интересующий нас матричный элемент принимает вид

$$i \frac{4\pi e}{mc} \frac{1}{\kappa^2} (\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\kappa}) \cdot \exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_e) \mathbf{p} - \\ - \frac{4\pi e \hbar}{2mc} [\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu} - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\kappa}}) (\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\boldsymbol{\kappa}})] \hat{e}_x \exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_e). \quad (8.45)$$

Первый член в этом выражении описывает взаимодействие между моментом нейтрона и орбитальным током, а второй — спин-спиновое взаимодействие.

Представляет интерес случай рассеяния вперед, когда $\boldsymbol{\kappa} \rightarrow 0$. Запишем первый член следующим образом:

$$i \frac{4\pi e}{mc} \boldsymbol{\mu} \cdot \left[\frac{\exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_e)}{\kappa^2} \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p} \right]. \quad (8.46)$$

Разлагая экспоненту, получаем

$$i \frac{4\pi e}{mc} \boldsymbol{\mu} \cdot \frac{\boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{p}}{\kappa^2} - \frac{4\pi e}{mc} \boldsymbol{\mu} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_e}{\kappa^2} \boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{p} \right) + \dots \quad (8.47)$$

Вычислим среднее значение в пределе $\boldsymbol{\kappa} \rightarrow 0$. В этом пределе первый член в (8.47) обращается в нуль, а второй оказывается равным

$$- \frac{4\pi e}{mc} \boldsymbol{\mu} \cdot \frac{1}{3} (\mathbf{r}_e \times \mathbf{p}) = \frac{8\pi}{3} \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{l}. \quad (8.48)$$

Спиновый член в (8.45) запишем как

$$4\pi \mu_B \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu} - \frac{1}{3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu} \right] = \frac{8\pi}{3} \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (8.49)$$

Таким образом, интересующий нас матричный элемент примет вид

$$\frac{8\pi}{3} \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}). \quad (8.50)$$

Отсюда видно, что сечение рассеяния вперед пропорционально *полному магнитному моменту* электрона.

Вернемся теперь к случаю $\boldsymbol{\kappa} \neq 0$. В большинстве веществ орбитальные моменты отсутствуют. Поэтому рассмотрим только спиновый член. Входящий в (8.7) матричный элемент, который определяет полную амплитуду рассеяния, есть

$$4\pi \mu_B \langle \alpha', m'_s | \sum_i [\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\mu} - (\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\kappa}}) (\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\boldsymbol{\kappa}})] \exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_i) | \alpha, m_s \rangle, \quad (8.51)$$

где сумма по i включает все электроны в образце. Множитель $\sigma_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$ можно представить в виде $\int d\mathbf{r} \sigma_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Аналогично выражению (1.48) величина

$$\sum_i \sigma_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

есть *спиновая плотность* в точке $\mathbf{r}$, которую мы обозначим $2\mathbf{S}(\mathbf{r})$. Таким образом, полная амплитуда рассеяния пропорциональна фурье-образу спиновой плотности. Магнитный момент нейтрона связан со спиновым соотношением

$$\mu = -1,91 \frac{e\hbar}{m_0 c} \mathbf{s};$$

таким образом, для амплитуды рассеяния имеем

$$-1,91 \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m m_0 c^2} \langle \alpha', m'_s | \mathbf{S}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{s} - [\mathbf{s} \cdot \hat{\mathbf{k}}] [\mathbf{S}(-\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{k}}] | \alpha, m_s \rangle. \quad (8.52)$$

Сечение рассеяния дается формулой

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE} = 4 \left(\frac{1,91 e^2}{m c^2} \right)^2 \sum_{\alpha, m_s} \sum_{\alpha', m'_s} P_{\alpha} P_{m_s} \frac{k'}{k} & |\langle \alpha', m'_s | \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{k}) - \\ & - [\mathbf{s} \cdot \hat{\mathbf{k}}] [\mathbf{S}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{k}}] | \alpha, m_s \rangle|^2 \delta(\text{энергия}). \end{aligned} \quad (8.53)$$

Поскольку энергия системы не зависит от поляризации *нейтрона*, после суммирования по m'_s получим

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = 4 \left(\frac{1,91 e^2}{m c^2} \right)^2 \sum_{\alpha, \alpha'} P_{\alpha} \frac{k'}{k} \sum_{\mu, \nu} & \langle \alpha | S_{\nu}(\mathbf{k}) - \\ & - \hat{\mathbf{k}}_{\nu} [\mathbf{S}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{k}}] | \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_{\mu}(-\mathbf{k}) - \\ & - \hat{\mathbf{k}}_{\mu} [\mathbf{S}(-\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{k}}] | \alpha \rangle \sum_{m_s} P_{m_s} \langle m_s | s_{\nu} s_{\mu} | m_s \rangle \delta(\text{энергия}). \end{aligned} \quad (8.54)$$

Так как

$$\sum_{m_s} P_{m_s} \langle m_s | s_{\nu} s_{\mu} | m_s \rangle = \frac{1}{4} \delta_{\nu\mu},$$

выражение (8.54) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} = \left(\frac{1,91 e^2}{m c^2} \right)^2 \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{\mathbf{k}}_{\nu} \hat{\mathbf{k}}_{\mu}) \times \\ \times \sum_{\alpha, \alpha'} P_{\alpha} \frac{k'}{k} \langle \alpha | S_{\nu}(\mathbf{k}) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_{\mu}(-\mathbf{k}) | \alpha \rangle \delta(\text{энергия}). \end{aligned} \quad (8.55)$$

Наконец, мы можем учесть закон сохранения энергии в самом выражении для матричных элементов, представив дельта-функцию в виде

$$\delta(\text{энергия}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\omega - E_{\alpha'} + E_{\alpha})t], \quad (8.56)$$

где $\omega \equiv \hbar^2(k^2 - k'^2)/2m_0$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} &= \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\mu\nu} - \hat{\kappa}_{\nu} \hat{\kappa}_{\mu}) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \times \\ &\times \sum_{\alpha, \alpha'} P_{\alpha} \langle \alpha | \exp(i\mathcal{H}t) S_{\nu}(\kappa) \exp(-i\mathcal{H}t) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_{\mu}(-\kappa) | \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (8.57)$$

Теперь можно просуммировать по α' . Сумма по α есть не что иное, как *температурное среднее*. Таким образом, имеем

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} &= \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\mu\nu} - \hat{\kappa}_{\mu} \hat{\kappa}_{\nu}) \times \\ &\times \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle S_{\nu}(\kappa, t) S_{\mu}(-\kappa) \rangle. \end{aligned}} \quad (8.58)$$

Удобно разделить сечение рассеяния на суммы магнитного брэгговского рассеяния и диффузного вклада

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}\right)_{\text{Bragg}} = \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\mu\nu} - \hat{\kappa}_{\nu} \hat{\kappa}_{\mu}) \delta(\omega) \langle S_{\nu}(\kappa) \rangle \langle S_{\mu}(-\kappa) \rangle, \quad (8.59)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}\right)_{\text{diff}} &= \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\mu\nu} - \hat{\kappa}_{\nu} \hat{\kappa}_{\mu}) \times \\ &\times \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} [\langle S_{\nu}(\kappa, t) S_{\mu}(-\kappa) \rangle - \langle S_{\nu}(\kappa) \rangle \langle S_{\mu}(-\kappa) \rangle]. \end{aligned} \quad (8.60)$$

Операторы $S_{\nu}(\kappa)$, входящие в сечение рассеяния, представляют собой фурье-образы спиновой плотности всего образца

$$\mathbf{S}(\kappa) = \sum_i \exp(i\kappa \cdot \mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{s}_i. \quad (8.61)$$

Неспаренные электроны в данной ячейке образуют полный спин $\mathbf{S}_n$ в соответствии с правилом Хунда. Согласно теореме Вигнера—Эккерта, матричный элемент вида $\langle \alpha' | \mathbf{s}_i | \alpha \rangle$ пропорционален $\langle \alpha' | \mathbf{S}_n | \alpha \rangle$; следовательно,

$$\langle \alpha' | \mathbf{S}(\kappa) | \alpha \rangle = \sum_n e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}_n} f(\kappa) \langle \alpha' | \mathbf{S}_n | \alpha \rangle, \quad (8.62)$$

где суммирование производится по ячейкам, а коэффициент пропорциональности $f(\mathbf{x})$ представляет собой фурье-образ нормированной спиновой плотности, связанной с n -й ячейкой, и называется *магнитным формфактором*.

В парамагнитном состоянии магнетика брэгговский вклад равен нулю и остается только диффузное рассеяние:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}\right)_{\text{diff}} = \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 |f(\mathbf{x})|^2 \frac{k}{k'} \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\mu\nu} - \hat{\mathbf{x}}_\mu \hat{\mathbf{x}}_\nu) \times \\ \times \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \exp[i\mathbf{x} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})] \frac{1}{2\pi} \int dt \exp(i\omega t) \langle S_{\mathbf{n}, \nu}(t) S_{\mathbf{m}, \mu} \rangle. \quad (8.63)$$

Де Жен [8.17] исследовал корреляционную функцию, входящую в выражение (8.63), с помощью метода моментов с учетом обменных взаимодействий. Он нашел, что второй момент пропорционален квадрату обменного интеграла. В случае совершенного парамагнетика без обменного взаимодействия вместо диффузного пика мы имеем пик, соответствующий упругому рассеянию, а сечение рассеяния принимает вид

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{\text{diff}} = N \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 |f(\mathbf{x})|^2 \frac{2}{3} S(S+1). \quad (8.64)$$

По угловой зависимости этого сечения можно определить формфактор.

Рассмотрим теперь сечение рассеяния для упорядоченных магнитных систем.

8.3.1. БРЭГГОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ

Допустим, что в упорядоченном состоянии моменты ориентированы вдоль оси z :

$$\langle S_{\mathbf{m}, \nu} \rangle = \langle S_z \rangle \delta_{\nu z}.$$

Тогда имеем следующее сечение рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 |f(\mathbf{x})|^2 (1 - \hat{\mathbf{x}}_z^2) \langle S^z \rangle^2 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \exp[i\mathbf{x} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})], \quad (8.65)$$

или, используя (8.17),

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{\text{Bragg}} = \frac{(2\pi)^3 N}{V_0} \left(\frac{1,91e^2}{mc^2}\right)^2 \langle S^z \rangle^2 \sum_{\mathbf{G}} |f(\mathbf{G})|^2 (1 - G_z^2) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{G}),$$

(8.66)

где $\mathbf{G}$ — вектор обратной магнитной решетки. Из этого выражения видно, что сечение рассеяния в данном случае имеет пики в точках, определяемых магнитной структурой. Более того, амплитуды пиков пропорциональны магнитному формфактору.

В качестве примера рассмотрим систему спинов в MnF_2 , где имеет место брэгговское рассеяние. Химически кристалл MnF_2 имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку, показанную на рис. 2.2. Элементарная ячейка содержит шесть ионов, расположенных следующим образом:

Мн:

$$(0, 0, 0) \quad \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2} \right)$$

Ф:

$$\begin{aligned} (au, au, 0) & \quad (a - au, a - au, 0) \\ \left(\frac{a}{2} + au, \frac{a}{2} - au, \frac{c}{2} \right) & \quad \left(\frac{a}{2} - au, \frac{a}{2} + au, \frac{c}{2} \right). \end{aligned}$$

Векторы обратной решетки имеют вид

$$\mathbf{G} = 2\pi \left(\frac{l}{a}, \frac{m}{a}, \frac{n}{c} \right), \quad (8.67)$$

где l, m, n — целые числа, а $u = 0,31$.

Структурный фактор элементарной ячейки для ядерного рассеяния определяется выражением

$$\begin{aligned} F(\mathbf{G}) &= \sum_{i=1}^r \langle a_i \rangle \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) = \\ &= \begin{cases} 2 \langle a \rangle_{\text{Мн}} + 4 \langle a \rangle_{\text{Ф}} \cos(2\pi ul) \cos(2\pi um), & l + m + n = \text{Четное число,} \\ -4 \langle a_{\text{Ф}} \rangle \sin(2\pi ul) \sin(2\pi um), & l + m + n = \text{Нечетное число.} \end{cases} \end{aligned} \quad (8.68)$$

Экспериментальная кривая интенсивности рассеяния при температуре *выше* температуры магнитного упорядочения показана на рис. 8.3, б. Отметим, что в соответствии с выражением (8.68) эта кривая не имеет максимумов вдоль осей $[100]$ и $[001]$. На рис. 8.3, а показана интенсивность рассеяния в состоянии магнитного упорядочения. Здесь сразу же бросается в глаза наличие дополнительных магнитных максимумов. Последние можно идентифицировать так же, как и ядерные максимумы, так что магнитная элементарная ячейка совпадает с химической. Но уже само наличие этих дополнительных максимумов указывает на различие между распределением спиновой плотности и плотности электрического заряда, т. е. спины упорядочены не ферромагнитно. Поскольку элементарная ячейка содержит два магнитных иона, можно предположить, что имеет место антиферромагнитное упорядочение. В таком случае меняется знак магнитного фактора. Если считать, что в углах ячейки спины направлены вверх, а в центре ячей-

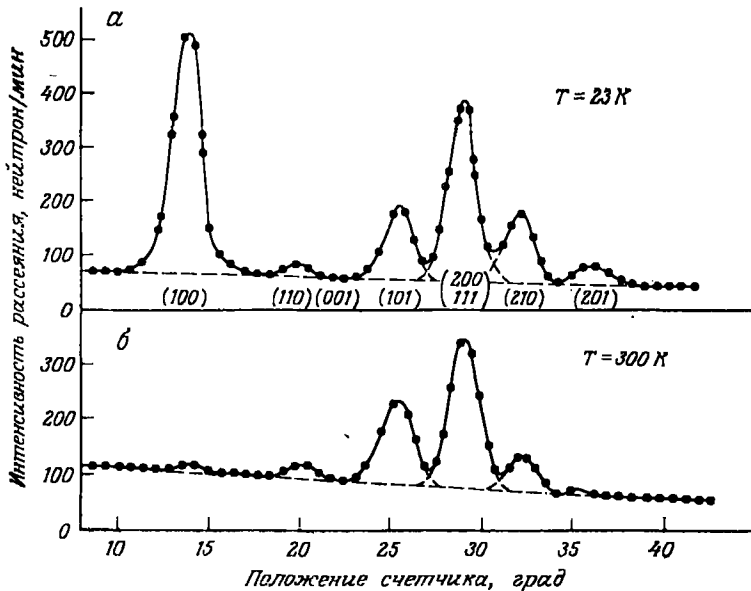


Рис. 8.3. Дифракция нейтронов на образце MnF_2 в парамагнитном состоянии (300 К) и в антиферромагнитном состоянии (23 К) [8.7].

ки — вниз, то магнитный структурный множитель будет иметь вид

$$F_M(\mathbf{G}) = \sum_i (\pm)_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) =$$

$$= 1 - e^{i\pi(l+m+n)} = \begin{cases} 0, & l+m+n = \text{Четное число,} \\ 2, & l+m+n = \text{Нечетное число.} \end{cases} \quad (8.69)$$

Таким образом, максимум должен иметь место в направлении $[100]$, как это действительно видно из рис. 8.3, а. Однако он должен был бы наблюдаться также в направлении $[001]$. Однако такой максимум отсутствует, откуда следует, что спины ориентированы именно вдоль $[001]$; при этом множитель $1 - \hat{x}_z^2$ обращается в нуль.

Ицуяма и др. [8.8] показали, что для металла сечение брэгговского рассеяния в основном определяется формулой (8.66) с той лишь разницей, что $\langle S_z^2 \rangle$ заменяется величиной $(N_\uparrow - N_\downarrow)^2$, где N_σ — полное число электронов со спинами σ .

Методика нейтронного рассеяния особенно полезна для исследования структур, несоизмеримых с кристаллической решеткой. Такие несоизмеримые структуры встречаются, например, у редкоземельных металлов, перечисленных на рис. 4.3, что подтверждается экспериментами по рассеянию нейтронов.

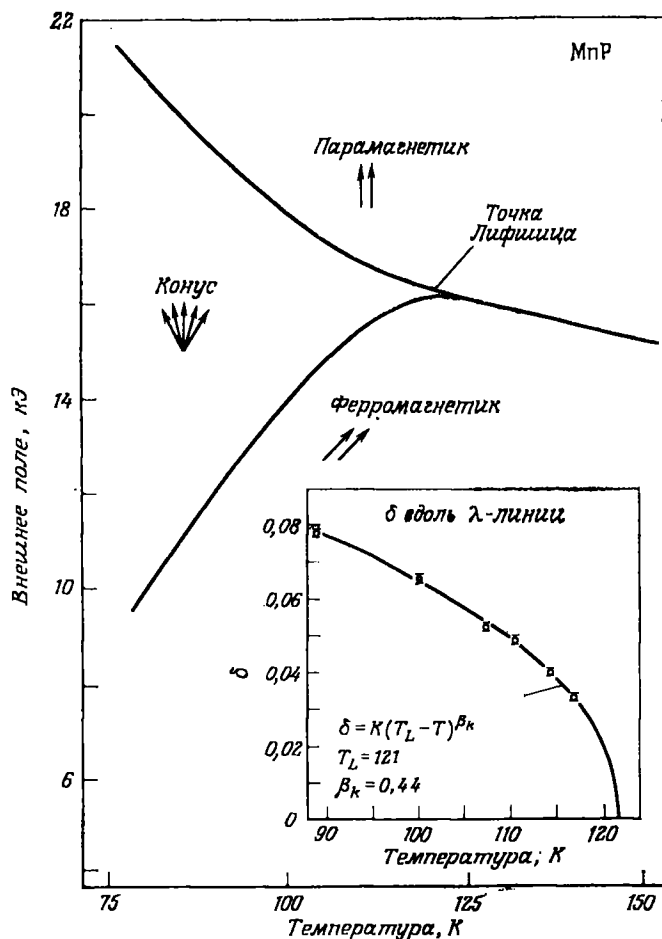


Рис. 8.4. Фазовая диаграмма для MnP вблизи точки Лифшица. Магнитное поле параллельно оси b . На врезке показана температурная зависимость волнового вектора конической структуры вдоль границы конической парамагнитной фазы. Кривая на врезке получена методом наименьших квадратов.

Интересные результаты получены при изучении несоизмеримых структур в MnP. Этот кристалл имеет ромбическую решетку и является ферромагнетиком при температуре ниже 291 К с магнитным фазовым переходом при 50 К. Ниже температуры фазового перехода он обладает спиральной спиновой структурой с волновым вектором вдоль оси a . Внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси b , индуцирует образование конической спиральной структуры, определяемой вектором $q = 2\pi (\delta/a)a$, где $\delta = k(T_L - T)^{\beta_K}$. На рис. 8.4 показана фазовая диаграмма MnP [8.9].

Предполагается, что точка пересечения линий трех фаз на этой диаграмме представляет собой точку Лифшица. Для такой точки характерны следующие особые свойства. 1) Эта точка является точкой пересечения линий трех фаз: парамагнитной фазы, упорядоченной фазы, параметр порядка которой обладает фиксированным волновым вектором (в случае ферромагнетика — это нулевой вектор), и упорядоченной конической фазы (спиральная фаза), волновой вектор которой является непрерывной функцией термо-

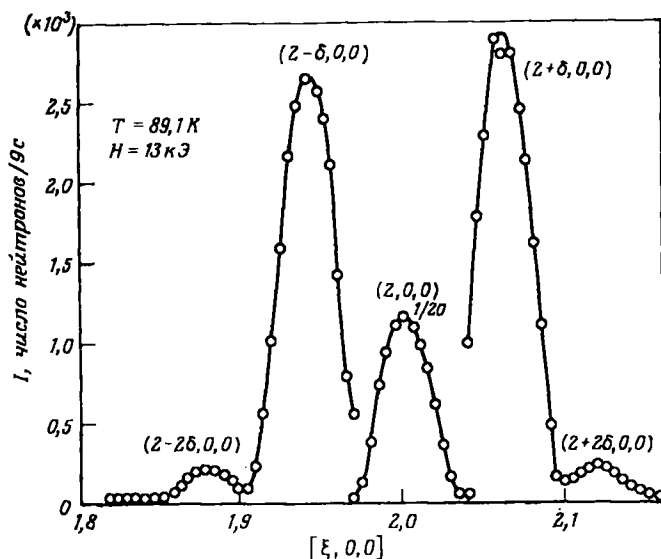


Рис. 8.5. Магнитные сателлиты первого и второго порядков в МпР, обнаруженные с помощью упругого рассеяния нейтронов. Центральный пик (200) показан в уменьшенном масштабе.

динамических переменных. 2) Переходы из парамагнитной фазы в обе упорядоченные фазы должны быть фазовыми переходами второго рода. 3) При приближении к точке Лифшица волновой вектор конической спиральной фазы должен непрерывно стремиться к нулю.

Для проверки последнего условия наиболее удобно использовать рассеяние нейтронов. На рис. 8.5 показана часть нейтронограммы вблизи пика (200) МпР, демонстрирующая появление магнитных сателлитов из-за конической спиральной структуры. Как показано на врезке рис. 8.4, величина δ плавно уменьшается. Отсюда следует, что в данном случае мы действительно имеем точку Лифшица [8.10].

Магнитный формфактор $f(\kappa)$ можно найти, измеряя амплитуды брэгговских пиков. Экспериментальные значения $f(\kappa)$ для железа представлены на рис. 8.6. Стрелками отмечены пары реф-

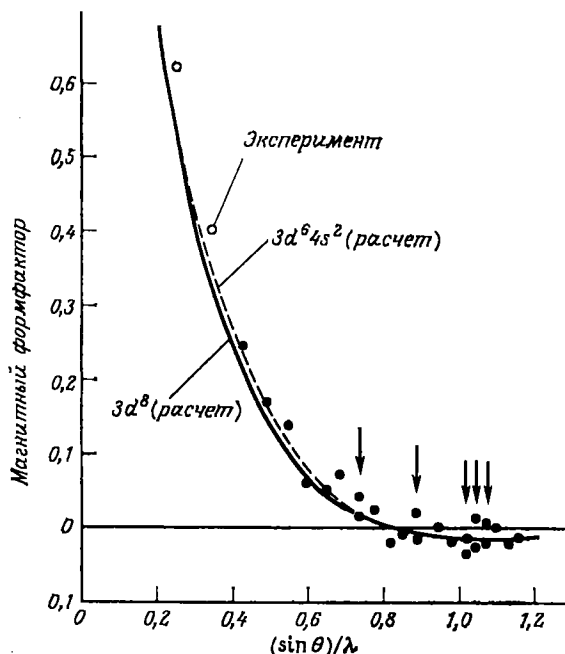
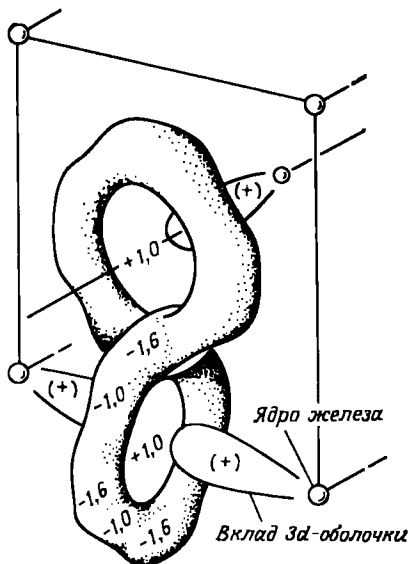


Рис. 8.6. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений магнитного формфактора для железа. Сплошная кривая получена путем расчета для сферически-симметричных свободных атомов.

лексов с одним и тем же углом рассеяния, а экспериментальные ошибки характеризуются размерами кружков. Наличие пар рефлексов для одного и того же рассеяния говорит о том, что формфактор, а следовательно, и спиновая плотность не являются сферически-симметричными. Кривые построены по теоретическим результатам Уатсона и Фримена, полученным в приближении Хартри—Фока с учетом обменных эффектов. Очевидно, однако, что реальная кривая будет отклоняться от кривой, построенной на основе этих вычислений, выполненных в предположении о сферической симметрии. Фурье-преобразование этих данных позволяет построить «контурную карту» спиновой плотности для элементарной ячейки. Такая контурная карта для железа показана на рис. 8.7.

Таким образом, мы обнаружили, что из брэгговского рассеяния можно получить информацию о *статическом* магнитном состоянии кристалла — о спиновой конфигурации и распределении спиновой плотности. Вернемся теперь к рассмотрению вклада диффузного рассеяния. Мы увидим, что он содержит информацию о *динамических* свойствах системы — спиновых волнах и критических флуктуациях.

Рис. 8.7. Модель распределения намагниченности в объемноцентрированной кубической элементарной ячейке железа. Концентрация очень большой намагниченности 3d-оболочки вдоль грани куба преувеличена, чтобы подчеркнуть ее вклад по сравнению с вкладом отрицательной намагниченности [8.12].



8.3.2. ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ

Рассмотрим сечение диффузного рассеяния (8.60). Эта формула записана не совсем в явном виде: подразумевается еще суммирование по ν и μ . Наличие суммирования позволяет заменить выражение $\langle S_\nu(\mathbf{x}, t) S_\mu(-\mathbf{x}) \rangle$ корреляционной функцией $\langle \{ S_\nu(\mathbf{x}, t) S_\mu(-\mathbf{x}) \} \rangle$. При выводе флуктуационно-диссипационной теоремы (1.87) мы пренебрегли дальним порядком. Если его учесть, то оказывается, что корреляционная функция в выражении (1.87) совпадает с выражением в скобках в (8.60). Таким образом,

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right)_{\text{diff}} = \left(\frac{1,91e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{\mathbf{x}}_\nu \hat{\mathbf{x}}_\mu) \times \quad (8.70)$$

$$\times (1/\pi g^2 \mu_B^2) \hbar V \text{cth}(\beta \hbar \omega / 2) \chi''_{\nu\mu}(\mathbf{x}, \omega).$$

На протяжении всей книги подчеркивалась важность понятия обобщенной восприимчивости. Теперь мы видим, что с помощью диффузного рассеяния нейтронов можно непосредственно измерить эту величину. Поэтому рассеяние нейтронов играет очень важную роль в изучении магнетизма.

Восприимчивость, стоящая в правой части (8.70), связана с *полной* спиновой плотностью системы. Для получения явных выражений для этой величины мы все время предполагали, что спиновая плотность либо локализована, либо полностью делокализована. В результате мы находим так называемую *редуцированную*

ную восприимчивость. Для применения полученных результатов нужно связать редуцированную восприимчивость с полной восприимчивостью. Из (8.62) легко получить, что для локализованных спинов

$$\chi(q, \omega)_{\text{total}} = |f(q)|^2 \chi(q, \omega)_{\text{reduc}}, \quad (8.71)$$

где $f(q)$ — атомный магнитный формфактор.

Соответствующее соотношение для системы свободных спинов имеет фактически тот же вид. Чтобы в этом убедиться, произведем вторичное квантование операторов магнитного момента с помощью блоховских состояний. Тогда оператор поля (1.115) примет вид

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k, \sigma} e^{ik \cdot r} \mu_k(r) \eta_{\sigma} c_{k\sigma}. \quad (8.72)$$

Блоховские функции можно разложить по функциям Ванье [см. формулу (2.78)]. В результате имеем

$$e^{ik \cdot r} \mu_k(r) = \sum_{\alpha} e^{ik \cdot R_{\alpha}} \phi(r - R_{\alpha}). \quad (8.73)$$

С помощью этих функций оператор поля можно записать следующим образом:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k, \sigma} \sum_{\alpha} e^{ik \cdot R_{\alpha}} \phi(r - R_{\alpha}) \eta_{\sigma} c_{k\sigma}. \quad (8.74)$$

Оператор намагниченности имеет вид

$$\mathcal{M}(r) = -\mu_B \psi^{\dagger}(r) \sigma \psi(r). \quad (8.75)$$

Используя выражение (8.74) и производя преобразование Фурье, получаем, например,

$$\mathcal{M}_{+}(q) = -2\mu_B \sum_k F(q, k) c_{k-q, \uparrow}^{\dagger} c_{k, \downarrow} \quad (8.76)$$

где

$$F(q, k) \equiv \frac{N}{V} \sum_l e^{-ik \cdot l} \int d\mathbf{r} e^{-iq \cdot r} \phi^*(r) \phi(r + l). \quad (8.77)$$

Здесь l — вектор, связывающий узлы решетки, т. е. $l = R_{\alpha} - R_{\alpha'}$. Поскольку функции Ванье $\phi(r - R_{\alpha})$ имеют острый максимум в узлах R_{α} , наибольший вклад в выражение (8.72) обусловлен членами с $l = 0$. Тогда функция $F(q, k)$ не зависит от k . Сравнивая в этом случае $\mathcal{M}_{+}(q)$ с выражением (5.99) для свободных электронов, мы снова получаем выражение (8.71).

Рассеяние спиновых волн. Имеются три области температур, в которых диффузное рассеяние представляет особый интерес. Первая — это область очень низких температур, где наибольший

вклад в диффузное рассеяние вносит *неупругое рассеяние на спиновых волнах*. Как мы видели в гл. 6, восприимчивость как систем с локализованными спинами, так и металлов имеет полюсы, соответствующие спин-волновым возбуждениям. Поэтому при низких температурах дифференциальное сечение диффузного рассеяния пропорционально $|f(q)|^2 \delta(\omega - \omega_q)$. Измеряя энергетические потери нейтронов, рассеянных в направлении q относительно направления падающего пучка, можно найти спектр спиновых волн. Полученный таким образом спектр спиновых волн для антиферро-

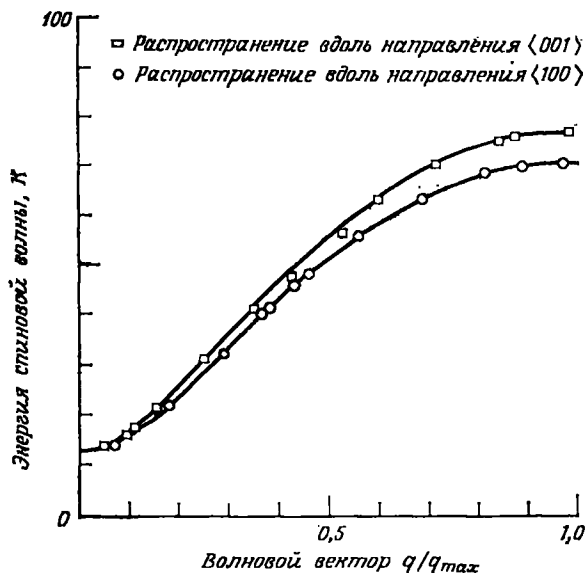
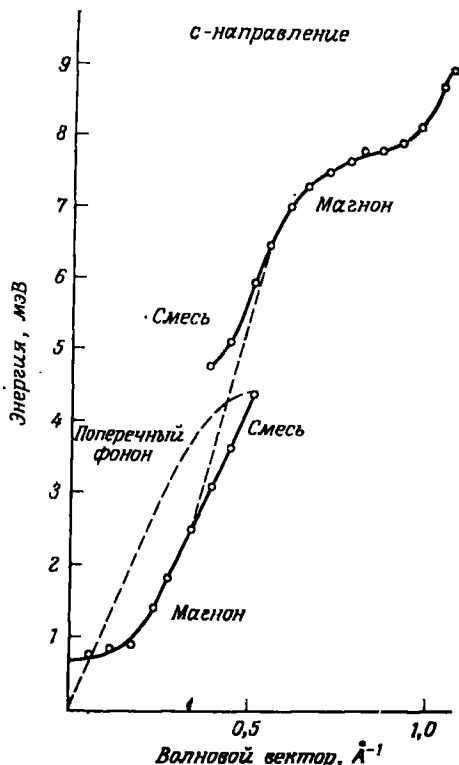


Рис. 8.8. Дисперсия спиновых волн в антиферромагнитном MnF_2 , измеренная путем исследования неупругого рассеяния нейтронов. Сплошные линии получены по теории спиновых волн со следующими обменными интегралами: $J_1 = 0,32$ К (ферромагнитный), $J_2 = -1,76$ (антиферромагнитный), $J_3 = 0$ К, поле анизотропии $H_A = 1,06$ К (при нулевом волновом векторе) [8.13].

магнетика MnF_2 показан на рис. 8.8. На рис. 8.9 представлен спектр спиновых волн металлического магнетика, а именно редкоземельного тербия; форма этого спектра указывает также на наличие фононов. В разд. 7.1 мы видели, что обменное взаимодействие между локализованными моментами в редкоземельных металлах обусловлено электронами проводимости и поэтому зависит от зонной структуры. Таким образом, из спин-волнового спектра типа показанного на рис. 8.9 можно получить информацию о зонной структуре металла.

Критическое рассеяние. Большой интерес с точки зрения диффузного рассеяния представляет область вблизи магнитного

Рис. 8.9. Спектр спиновых волн вдоль c -оси сплава Tb — 10 %. Но при 110 К. В этих измерениях волновой вектор сканировался таким образом, что поперечные фононы не наблюдались [8.14].



фазового перехода. В точке Кюри брэгговский максимум переходит в острый максимум диффузной интенсивности; при повышении температуры диффузный максимум расширяется и приближается к парамагнитному пределу. Характерная температурная зависимость диффузного рассеяния при фиксированном угле показана на рис. 8.10. Наблюдаемый пик на кривой соответствует критическому рассеянию.

Происхождение этого критического рассеяния в системе локализованных спинов можно понять, обращаясь к формуле (4.12). Измеряемая величина $d\sigma/d\Omega'$ получается интегрированием выражения (8.70) по ω . Если предположить, что основной вклад в отклик дают частоты ниже $k_B T/\hbar$, то, согласно соотношению Крамерса—Кронига (1.64), величина $d\sigma/d\Omega'$ оказывается пропорциональной статической восприимчивости $\chi(q)$. Вблизи брэгговского пика передача импульса очень мала. В пределе $q \rightarrow 0$ восприимчивость (4.12), а следовательно, и сечение рассеяния изменяются по закону $(\kappa^2 + q^2)^{-1}$, где χ определяется формулой (4.49). Поэтому критическое рассеяние в приближении случайных фаз должно возрастать по закону $(T - T_C)^{-1}$. Радиус корреляции κ^2 обращается

в бесконечность приблизительно по закону $(T - T_c)^{-4/3}$, что согласуется с более сложной теоретической трактовкой корреляционной функции.

В принципе можно измерить $\chi(q, \omega)$ для каждой точки в фурье-пространстве и при всех температурах. В качестве примера можно указать измерения на никеле, выполненные Лауде с сотр. [8.16]. Такие измерения позволяют изучить полную эволюцию магнитного состояния.

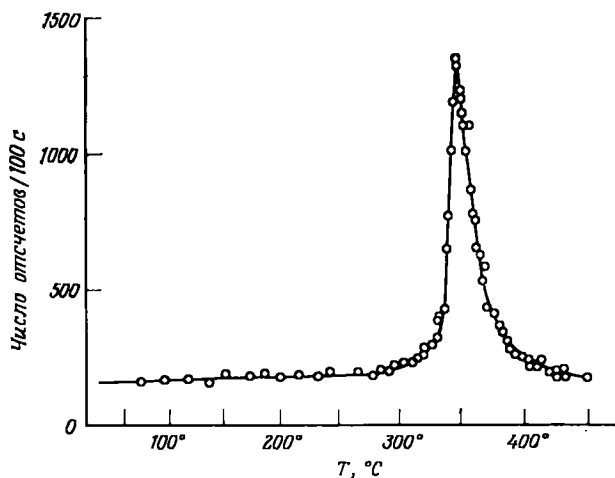


Рис. 8.10. Критическое рассеяние нейтронов на Ni. Кривая показывает полную интенсивность нейтронов с $\lambda = 4,75 \text{ \AA}$, рассеянных на угол 2° [8.15].

Упругое диффузное рассеяние. Наконец, упомянем также об использовании диффузного рассеяния для изучения бинарных сплавов. Шулл и Вилкинсон [8.18] впервые использовали для этого нейтроны. Рассмотрим сплав, содержащий $N_1 = cN$ атомов типа 1, и $N_2 = (1 - c)N$ атомов типа 2. Если предположить, что все атомы типа 1 обладают моментом μ_1 независимо от окружения, а все атомы типа 2 — моментом μ_2 , то для упругого диффузного сечения рассеяния получим

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\text{diff}} = \frac{N}{4} \left(\frac{1,91e^2}{mc^2} \right)^2 (1 - \kappa_2^2) c(1 - c) [f_1(\kappa)\mu_1 - f_2(\kappa)\mu_2]. \quad (8.78)$$

Маршалл [8.19] обобщил последнюю формулу, учтя эффекты взаимодействия с соседями. Моменты и их формфакторы можно получить путем анализа упругого диффузного рассеяния. Например, для сплава Ni—Cu Медина и Кэбл [8.20] обнаружили, что уменьшение полного момента сплава связано с отрицательной поляризацией Ni и что атомы Cu не поляризуются.

ЛИТЕРАТУРА

Глава 1

- 1.1. *Van Vleck J. H.*: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University Press, London 1932), Ch. 1, 4.
- 1.2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982.
- 1.3. *Huang K.*: Statistical Mechanics (Wiley, New York 1963). [Имеется перевод: *Хуанг К.* Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.]
- 1.4. *Зубарев Д. Н.* — УФН, 1960, т. 71, с. 71.

Глава 2

- 2.1. *Schiff L. I.*: Quantum Mechanics, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York 1968), Ch. 8. [Имеется перевод: *Шифф Л.* Квантовая механика. — М.: ИЛ, 1959.]
- 2.2. *Bjorken J. D., Drell S. D.*: Relativistic Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York 1965), Ch. 4. [Имеется перевод: *Бьеркен Д. Д., Дрелл С. Д.* Релятивистская квантовая теория. — М.: Наука, 1978.]
- 2.3. *Abragam A.*: The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, London 1961). [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
- 2.4. *Slichter C. P.*: Principles of Magnetic Resonance, 2nd ed., Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 1. (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1980), Ch. 9. [Имеется перевод 1-го изд.: *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1967.]
- 2.5. *Griffith J. S.*: The Theory of Transition-Metal Ions (Cambridge University Press, Cambridge 1961).
- 2.6. *Ballhausen C. J.*: Introduction to Ligand Field Theory (McGraw-Hill, New York 1962).
- 2.7. *Hutchings M. T.*: Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. In: Solid State Physics, Vol. 16, ed. F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York 1964).
- 2.8. *Tinkham M.*: Group Theory and Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York 1964), Ch. 4.
- 2.9. *Herring C.* In: Magnetism, Vols IIB, IV, ed. G. T. Rado, H. Suhl (Academic, New York 1966).
- 2.10. *Heitler W., London F.* — Z. Phys., **44**, 455 (1927).
- 2.11. *Van Vleck J. H.* — Rev. Univ. Nac. Tucuman. Ser. A14, 189 (1962).
- 2.12. *Goodenough J. B.* Magnetism and the Chemical Bond (Interscience, New York 1963), Ch. 3. [Имеется перевод: *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. — М.: Металлургия, 1968.]
- 2.13. *Kanamori J.* — Phys. Chem. Solids, **10**, 87 (1959).
- 2.14. *Anderson P. W.* In: Magnetism, Vol. I, ed. G. T. Rado, H. Suhl (Academic, New York 1963).
- 2.15. *Hay P. J., Thibault J. C., Hoffmann R.* — J. Am. Chem. Soc., **97**, 4884 (1975).
- 2.16. *Willett R. D., Landee C. P.* — J. Appl. Phys., **52**, 2004 (1981).
- 2.17. *Bohn H. G., Zinn W., Dorner B., Kollmar A.* — Appl. Phys., **52**, 2228 (1981).
- 2.18. *Corbett J. W., Watkins G. D.* — Phys. Rev. Lett., **1**, 314 (1961).
- 2.19. *Biegelsen D. K.*: Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 3 (Elsevier, North-Holland, Amsterdam 1981), p. 85.
- 2.20. *Tachiki M.* — J. Phys. Soc. Jpn., **25**, 686 (1968).

- 2.21. Kane E. O.: Semiconductors and Semimetals, Physics of III—V Compounds, Vol. 1 (Academic, New York 1966), pp. 75—100.
- 2.22. Roth L. M., Lax B., Zwerdling S. — Phys. Rev., **114**, 90 (1959).
- 2.23. Yafet Y. In: Solid State Physics, Vol. 14, ed. F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York 1943), p. 93.

Глава 3

- 3.1. Van Vleck J. H.: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University Press, London 1932), p. 276.
- 3.2. Griffith J. S. The Theory of Transition-Metal Ions (Cambridge University Press, Cambridge 1961), pp. 437—439.
- 3.3. Tinkham M.: Group Theory and Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York 1964), p. 132, Eq. (5.69).
- 3.4. Ландау Л. Д. Сборник трудов, т. 1. — М.: Наука, 1969, с. 47.
- 3.5. Peierls R. — Z. Phys., **80**, 763 (1933).
- 3.6. Wilson A. H. — Proc. Cambridge Phil. Soc., **49**, 292 (1953).
- 3.7. Sondheimer E. H., Wilson A. H. — Proc. R. Soc., **A210**, 173 (1951).
- 3.8. Bardeen J. In: Handbuch der Physik, Vol. 15, Low Temperature Physics II, ed. S. Flügge (Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956), p. 305.
- 3.9. Seitz F. Modern Theory of Solids (McGraw-Hill, New York 1940), p. 590. [Имеется перевод: Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. — М.: ИЛ, 1947.]
- 3.10. Fukuyama H. — Phys. Lett., **A32**, 111 (1970).
- 3.11. Kubo R., Obata Y. — J. Phys. Soc. Jpn., **11**, 547 (1956).
- 3.12. de Haas W. J., van Alphen P. M. — Proc. Amsterdam Acad., **33**, 1106 (1936).
- 3.13. Ziman J. M.: Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, Cambridge 1964), p. 275. [Имеется перевод: Займан Дж. Принципы теории твердого тела. — М.: Мир, 1967.]
- 3.14. Klitzing K. v., Dorda G., Pepper M. — Phys. Rev. Lett., **45**, 494 (1981).
- 3.15. Tsui D. C., Gossard A. C. — Appl. Phys. Lett., **38**, 550 (1981).
- 3.16. Prange R. E. — Phys. Rev., **B23**, 4802 (1981).
- 3.17. Tsui D. C., Allen S. J. — Phys. Rev., **B24**, 4082 (1981).
- 3.18. Laughlin R. B. — Phys. Rev., **B23**, 5632 (1981).
- 3.19. Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6th ed., Vol. 2, Part 9 Magnetic Properties I (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1962).
- 3.20. Krissman C. J., Callen H. B. — Phys. Rev., **94**, 837 (1954).
- 3.21. Bozorth R. M., Williams H. J. W., Walsh D. E. — Phys. Rev., **103**, 572 (1956).
- 3.22. Foner S. — Rev. Sci. Instrum., **30**, 548 (1959).
- 3.23. McKim F. R., Wolf W. P. — J. Sci. Instrum., **34**, 64 (1957).
- 3.24. Schumacher R. T., Slichter C. P. — Phys. Rev., **101**, 58 (1956).
- 3.25. Clogston A. M., Jaccarino V., Yafet Y. — Phys. Rev., **A134**, 1650 (1964).
- 3.26. Foner S., McNiff E. J., Jr. — Rev. Sci. Instrum., **39**, 171 (1968).

Глава 4

- 4.1. Smart J. S. Effective Field Theories of Magnetism (Saunders, Philadelphia 1966). [Имеется перевод: Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. — М.: Мир, 1968.]
- 4.2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, ч. I. — М.: Наука, 1976.
- 4.3. Elliott R. J. (ed.): Magnetic Properties of Rare-Earth Metals (Plenum, New York 1972).
- 4.4. Yoshimori A. — J. Phys. Soc. Jpn., **14**, 807 (1959).
- 4.5. Griffiths R. B. — Phys. Rev. Lett., **24**, 715 (1970).
- 4.6. Huang K. Statistical Mechanics (Wiley, New York 1963). [Имеется перевод: Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.]
- 4.7. Fisher M. — Rev. Mod. Phys., **46**, 597 (1974).

- 4.8. Weiss P., Forrer R. — Ann. Phys., 5, 153 (1926).
- 4.9. Mermin N. D., Wagner H. — Phys. Rev. Lett., 17, 1133 (1966).
- 4.10. Березинский В. Л. — ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 907.
- 4.11. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. — J. Phys., C6, 1181 (1973).
- 4.12. Kanazawa H., Matsudaira N. — Prog. Theor. Phys., 23, 433 (1960).
- 4.13. Ландау Л. Д. — ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 1058; 1957, т. 32, с. 59.
- 4.14. Силин В. П. — ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 495.
- 4.15. Herring C. In: Magnetism, Vol. 4, ed. G. T. Rado, H. Suhl (Academic, New York 1966).
- 4.16. Slater J. C. — Phys. Rev., 49, 537 (1936).
- 4.17. Stoner E. C. — Proc. R. Soc., A165, 372 (1938).
- 4.18. Wolff P. A. — Phys. Rev., 120, 814 (1960).
- 4.19. Overhauser A. W. — Phys. Rev., 128, 1437 (1962).
- 4.20. Wohleben D. — Phys. Rev. Lett., 21, 1343 (1968).
- 4.21. Slater J. C. — Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- 4.22. Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev., A140, 1133 (1965).
- 4.23. Hattox T. M., Conklin J. B., Jr., Slater J. C., Trickey S. B. — J. Phys. Chem. Solids, 34, 1627 (1973).
- 4.24. Hohenberg P., Kohn W. — Phys. Rev., B136, 864 (1964).
- 4.25. Thiry P., Chandresis D., Lecante J., Guillot C., Pinchaux R., Pétroff Y. — Phys. Rev. Lett., 43, 82 (1979).
- 4.26. Himpfel F. J., Heimann P., Eastman D. E. — J. Appl. Phys., 52, 1658 (1981).
- 4.27. Hubbard J. — J. Appl. Phys., 52, 1654 (1981).
- 4.28. You M. V., Heine V., Holden A. J., Lin-Chung P. J. — Phys., Rev. Lett., 44, 1282 (1980).
- 4.29. Hubbard J. — Proc. R. Soc., A276, 238 (1963).
- 4.30. Pfeuty P., Toulouse G.: Introduction to the Renormalization Group and to critical Phenomena (Wiley, New York 1977).

Глава 5

- 5.1. Bloch F. — Phys. Rev., 70, 460 (1946).
- 5.2. Van Vleck J. H. — Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
- 5.3. Kubo R., Tomita K. — J. Phys. Soc. Jpn., 9, 888 (1954).
- 5.4. Pake G. E.: Paramagnetic Resonance (Benjamin, New York 1962), p. 142. [Имеется перевод: Пейк Дж. Парамагнитный резонанс. — М.: Мир, 1965.]
- 5.5. Abragam A.: The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, New York 1961), Ch. 10. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
- 5.6. Dietz R. E., Merritt F. R., Dingle R., Hone D., Silbernagel B. G., Richards P. M. — Phys. Rev., 26, 1186 (1971).
- 5.7. Moriya T. — Prog. Theor. Phys., 16, 23, 641 (1956).
- 5.8. Slichter C. P.: Principles of Magnetic Resonance, 2nd ed., Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 1 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.) [Имеется перевод 1-го изд.: Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1967.]
- 5.9. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. — Phys. Rev., 73, 679 (1948).
- 5.10. Doniach S. — Proc. Phys. Soc., 91, 86 (1967).
- 5.11. Berk N. F., Schrieffer J. R. — Phys. Rev. Lett., 17, 433 (1966).
- 5.12. Mermin N. D. — Phys. Rev., B1, 2362 (1970).
- 5.13. Силин В. П. — ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 1243.
- 5.14. Platzman P. M., Wolff P. A. — Phys. Rev. Lett., 18, 280 (1967).
- 5.15. Dyson F. J.* — Phys. Rev., 98, 349 (1955).
- 5.16. Schultz S., Dunifer G. — Phys. Rev. Lett., 18, 283 (1967).
- 5.17. Hasegawa H. — Prog. Theor. Phys., 21, 483 (1959).
- 5.18. Schultz S., Shanabarger M. R., Platzman P. M. — Phys. Rev. Lett., 19, 749 (1967).
- 5.19. Pershan P. S. — J. Appl. Phys., 38, 1482 (1967).

- 5.20. *Doniach S., Engelsberg S.* — Phys. Rev. Lett., 17, 750 (1966).
 5.21. *Fehér G., Kip A. F.* — Phys. Rev., 98, 337 (1955).

Глава 6

- 6.1. *Keffer F.* In: Handbuch der Physik, Vol. 18, Part 2, Ferromagnetism, ed. S. Flügge (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1966).
 6.2. *White R. M., Sparks M., Ortenberger I.* — Phys. Rev., A139, 450 (1965).
 6.3. *Kittel C.* — Phys. Rev., 73, 155 (1948).
 6.4. *Walker L. R.* — J. Appl. Phys., 29, 318 (1958).
 6.5. *White R. L., Solt I. H., Jr.* — Phys. Rev., 104, 56 (1956).
 6.6. *Dillon J. F., Jr.* — J. Appl. Phys., 31, 1605 (1960).
 6.7. *Damon R. W., Eshbach J. R.* — J. Phys. Chem. Solids, 19, 308 (1961).
 6.8. *Steiner M., Kakurai K., Knop W., Pynn R., Kjems J. K.* — Solid State Comm., 41, 329 (1982).
 6.9. *Ramirez A. P., Wolf W. P.* — Phys. Rev. Lett., 49, 227 (1982).
 6.10. *Bloch F.* — Z. Phys., 61, 206 (1930).
 6.11. *Low G.* — Proc. Phys. Soc., 82, 992 (1963).
 6.12. *Dyson F. J.* — Phys. Rev., 102, 1217 (1956).
 6.13. *Sparks M.*: Ferromagnetic Relaxation Theory (McGraw-Hill, New York 1964).
 6.14. *Bloembergen N., Damon R. W.* — Phys. Rev., 85, 699 (1952).
 6.15. *Suhl H.* — Proc. IRE, 44, 1270 (1957).
 6.16. *Allen S. J., Loudon R., Richards P. L.* — Phys. Rev. Lett., 16, 463 (1966).
 6.17. *Sell D. D., Greene R. L., White R. M.* — Phys. Rev., 158, 489 (1967).
 6.18. *Fleury P. A., Loudon R.* — Phys. Rev., 166, 514 (1968).
 6.19. *Richards P. M.*: неопубликованная работа.
 6.20. *Kubo R.* — J. Phys. Soc. Jpn., 12, 570 (1957).
 6.21. *Richards P. M., Lechner P. K.* — Phys. Rev., B7, 453 (1973).
 6.22. *Burgiel J. C., Stranberg M. W. P.* — J. Appl. Phys., 35, 852 (1964).
 6.23. *Izuyama T., Kim E. J., Kubo R.* — J. Phys. Soc. Jpn., 18, 1025 (1963).
 6.24. *Herring C.* In: Magnetism, ed. G. T. Rado, H. Suhl (Academic, New York 1966), Vol. IV, Sect. XIV, 3.
 6.25. *Barnea G., Horwitz G.* — J. Phys., C6, 738 (1973).
 6.26. *Lowe R.* — Proc. R. Soc., A235, 305 (1956).
 6.27. *Seavey M. H., Tannenwald P. E.* — Phys. Rev. Lett., 1, 168 (1958).
 6.28. *Sandercock J. R., Wettling W.* — IEEE Trans., M-14, 442 (1978).

Глава 7

- 7.1. *Wolfram T., Callaway J.* — Phys. Rev., 130, 2207 (1963).
 7.2. *Hone D., Callen H., Walker L.* — Phys. Rev., 144, 283 (1966).
 7.3. *Buyers W. J. L., Cowley R. A., Holden T. M., Stevenson R. W.* — J. Appl. Phys., 39, 1118 (1968).
 7.4. *Osheroff A., Pershan P. S.* — Phys. Rev. Lett., 21, 1593 (1968).
 7.5. *Weber R.* — Phys. Rev. Lett., 21, 1260 (1968).
 7.6. *Rezende S. M., de Araujo C. B., Montarroyos E., Jaccarino V.* — Solid State Commun., 35, 627 (1980).
 7.7. *Friedel J.* — Nuovo Cimento Suppl., 2, 287 (1958).
 7.8. *Clogston A., Matthias B., Peter M., Williams H., Corenzwit E., Sherwood R.* — Phys. Rev., 125, 541 (1962).
 7.9. *Anderson P. W.* — Phys. Rev., 124, 41 (1961).
 7.10. *Abbas D. C., Aton T. J., Slichter C. P.* — Phys. Rev. Lett., 41, 719 (1978).
 7.11. *Rado G. T., Suhl H.* (eds.): Magnetism, Vol. V (Academic, New York 1973).
 7.12. *Grüner G., Zawadowski A.* — Rep. Prog. Phys., 37, 1497 (1974); Prog. Low Temp. Phys., B7, 591 (1978).
 7.13. *Schrieffer J. R., Wolff P. A.* — Phys. Rev., 149, 491 (1966).
 7.14. *Kondo J.* — Prog. Theor. Phys., 32, 37 (1964).

- 7.15. *Andrei N.* — Phys. Rev. Lett., **45**, 379 (1980).
- 7.16. *Вигман П. Б.* — Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 364; J. Phys., **C14**, 1463 (1981).
- 7.17. *Yosida K., Yoshimori A.* In: Magnetism, Vol. V, ed. G. T. Rado, H. Suhl (Academic, New York 1973).
- 7.18. *Anderson P. W.* — Phys. Rev., **164**, 352 (1967).
- 7.19. *Lacroix C.* — J. Phys., **F11**, 2389 (1981).
- 7.20. *Nozières P.* — J. Low Temp. Phys., **17**, 31 (1974).
- 7.21. *Wilson K. G.* — Nobel Symp., **24**, 68 (1973).
- 7.22. *Fröhlich H., Nabarro F. R. N.* — Proc. R. Soc., **A175**, 382 (1940).
- 7.23. *Ruderman M. A., Kittel C.* — Phys. Rev., **96**, 99 (1954).
- 7.24. *Zener C.* — Phys. Rev., **81**, 440 (1951).
- 7.25. *Kasuya T.* — Prog. Theor. Phys., **16**, 45, 58 (1956).
- 7.26. *Yosida K.* — Phys. Rev., **106**, 893 (1957).
- 7.27. *Levine H.*, частное сообщение.
- 7.28. *Boyce J. B., Slichter C. P.* — Phys. Rev., **B13**, 379 (1976).
- 7.29. *Edwards S. F., Anderson P. W.* — J. Phys. **F5**, 965 (1975).
- 7.30. *Sherrington D., Kirkpatrick S.* — Phys. Rev. Lett., **35**, 1792 (1975).
- 7.31. *de Almeida J. R. L., Thouless E. J.* — J. Phys., **A11**, 983 (1978).
- 7.32. *Sompolinsky H., Zipplius A.* — Phys. Rev., **B25**, 6860 (1982).
- 7.33. *Chakravorty S., Panigrahy P., Beck P. A.* — J. Appl. Phys., **42**, 1698 (1971).
- 7.34. *Bean C. P.* — J. Appl. Phys., **26**, 1381 (1955).
- 7.35. *Schwink C., Emmerich K., Schulze U.* — Z. Phys., **B31**, 385 (1978).
- 7.36. *Crane S., Claus H.* — Phys. Rev. Lett., **46**, 1693 (1981).
- 7.37. *Fishman S., Aharony A.* — J. Phys., **C12**, L 729 (1979).
- 7.38. *Moch P., Parisot G., Dietz R. E., Guggenheim H. J.* — Phys. Rev. Lett., **21**, 1596 (1968).

Глава 8

- 8.1. *Egelstaff P. A.* (ed.): Thermal Neutron Scattering (Academic, New York 1965).
- 8.2. *Marshall W., Lovesey S. W.*: Theory of Thermal Neutron Scattering (Oxford University Press, Oxford 1971).
- 8.3. *Lovesey S. W., Springer T.* (eds.): Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering, Topics in Current Physics, Vol. 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977).
- 8.4. *Rundle R. E., Shull C. G., Wollen E. O.* — Acta Crystallogr., **5**, 22 (1952).
- 8.5. *Ashcroft N. W., Mermin N. D.*: Solid State Physics (Holt, Rinehart, and Winston, New York 1974), Appendix L. [Имеется перевод: *Ашкрофт Н., Мермин М.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1980.]
- 8.6. *Moon R. M., Riste T., Koehler W. C.* — Phys. Rev., **181**, 920 (1969).
- 8.7. *Erickson R. A.* — Phys. Rev., **90**, 779 (1953).
- 8.8. *Izuyama T., Kim D., Kubo R.* — J. Phys. Soc. Jpn., **18**, 1025 (1963).
- 8.9. *Becerra C. C., Shapira Y., Oliveira N. F., Chang T. S.* — Phys. Rev. Lett., **44**, 1692 (1980).
- 8.10. *Moon R. M., Cable J. W., Shapira Y.* — J. Appl. Phys., **52**, 2025 (1981).
- 8.11. *Shull C. G., Yamada Y.* — J. Phys. Soc. Jpn., **17**, Suppl. B-III, 1 (1962).
- 8.12. *Shull G. G., Mook H. A.* — Phys. Rev. Lett., **16**, 184 (1966).
- 8.13. *Low G. C., Okazaki A., Stevenson R. W. H., Tuberfield K. C.* — J. Appl. Phys., **35**, 998 (1964).
- 8.14. *Möller H., Houmann J., Mackintosh A.* — J. Appl. Phys., **39**, 807 (1968).
- 8.15. *Cribier D., Jacrot T., Parette G.* — J. Phys. Soc. Jpn., **17**, Suppl. B-III, 67 (1962).
- 8.16. *Lowde R. D., Windsor C. G.* — Adv. Phys., **19**, 813 (1970).
- 8.17. *DeGennes P. G.* — J. Phys. Chem. Solids, **4**, 223 (1958).
- 8.18. *Shull C. G., Wilkinson M. K.* — Phys. Rev., **97**, 304 (1955).
- 8.19. *Marshall W.* — J. Phys., **C1**, 88 (1968).
- 8.20. *Medina R. A., Cable J. W.* — Phys. Rev., **B15**, 1539 (1977).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аморфные магнетики 123
 — пленки 123
 Андерсона гамильтониан 249
 Анизотропия 70, 125
 Антикоммутации соотношения 29
 Антиферромагнетизм 118

Биттера магнит 112
 Ближний порядок 129
 Блоха закон $T^{3/2}$ 215
 — уравнения 162—163, 175
 Бозе—Эйнштейна распределение 215
 Больцмана распределение 14, 271
 — уравнение 8, 140
 Бора магнетон 39
 Борновское приближение для рассеяния нейтронов 270, 279
 — — — электронов проводимости 255
 БПП модель 180
 — эффект 180
 Бриллюэна рассеяние 224
 — функция 85
 Брэгговское рассеяние нейтронов 274
 — — — магнитное 279
 — — — ядерное 274

Ван Левен теорема 14
 Ванне функция 59
 Взаимная индуктивность 109
 Вибрационный магнетометр 109
 Вигнера—Эккарта теорема 42, 68, 80, 282
 Виртуальные связанные состояния 245
 Внутренняя поляризация 111
 Восприимчивость 7
 — антиферромагнетика 118
 — Ван-Флека 84
 — гелимагнетика 119
 — диамагнетика 84
 — измерения 108—112
 — и рассеяние нейтронов 289
 — Фарадея эффект 197
 — комплексная 161—165
 — Кубо—Обаты 93
 — Ландау 92, 137
 — Ландау—Пайерлса 92
 — Ланжевена 184
 — нелокальная 18, 180
 — обобщенная 18, 289
 — определение 18
 — Паули 102—104
 — сверхпроводника 91
 — ферримагнетика 122
 — ферромагнетика 121
 Время релаксации, вычисление 176—180
 — — — измерение 180
 — — — определение 163
 Вторичное квантование 27—33
 — — гамильтониана Андерсона 248
 — — кулоновского взаимодействия 34, 35
 — — момента 91
 — — намагниченности 180

Гамильтониан Андерсона 249
 — Гейзенберга 61, 128
 — зеемановский 68, 82, 87
 — спиновый 66—78, 84
 — Хаббарда 155
 — Хартри—Фока 156
 — электронный 37
 Гаусса функция 150, 165, 167
 — линия 165
 Гелимагнетизм 119
 Гильбертово пространство 30
 Гиромагнитное отношение 201
 Главная предельная теорема 171
 Грина функция 25, 160, 161, 241
 — — волнового уравнения 223
 — — двухвременная 25, 161
 — — для гамильтониана Андерсона 249
 — — дифференциального оператора 160, 161
 — — и восприимчивость 161, 243
 — — оператора 235, 241
 — — решеточная 132
 Группа 49
 — представления 49
 — пространственная 50
 — теория 49, 51

Дайсона линия 192
 Дальний порядок 128
 де Гаазе—Ван Альфена эффект 94—98
 Диамагнетизм 82, 83, 89—94
 — висмута 95
 — ионной системы 82
 — Ландау 89—94
 Диполь-дипольное взаимодействие 53, 167, 206
 Диффузия 173
 Диффузионное рассеяние нейтронов 289—293

Замораживание орбитального момента 52—53

Изинга модель 128
 Ионы группы железа 66—70

Каноническое распределение 80
 — — большое 96
 Квадрупольное взаимодействие 40
 Квазидырка 139
 Квазичастица 138, 139
 Клебша—Гордана коэффициент 42
 Компенсации температура 124
 Кондо температура 257
 — эффект 252—260
 Контактное сверхтонкое взаимодействие 45
 Корреляционная длина 130
 — функция 25, 130, 150, 292
 Корринги скорость релаксации 195
 Крамера дублет 76

Крамерса—Кронига соотношения 20—21, 110, 129, 162, 182, 292
 Кристаллическое поле 46
 — кубическое 62, 67
 — тетрагональное 72
 Критическая температура антиферромагнетика 118
 — гелимагнетика 121
 — ферромагнетика 123
 — ферромагнетика 117
 Критические индексы 133
 Критическое рассеяние нейтронов 297
Кюри—Вейсса закон 107, 257
Кюри закон 85
 — постоянная 85
 — температура 117

Лагранжа множитель 95
 Ланде *g*-фактор 75
 Лиганды 46
 Линии ширина 165
 Локальные колебания 233—244
Ларенца кривая 150, 165
 — поле 207
 — функция 167
Лифшица точка 286, 287

Магнетон *Бора* 39
 — ядерный 44
 Магнитная решетка 283
 — структура 283
 Магнитный момент 8, 10
 — оператор 10, 11, 15
 — определение 12
 — орбитальный 10
 — спиновый 16
 — сплавов 248
 — электрона 16, 280
 — формфактор 283
 — атомный 290
 — эффективный 85, 87
 — ядерный 44
 Магнитостатические колебания 211
 Магнютон 201
Максвелла уравнения макроскопические 8, 190, 211
 — — микроскопические 8
 Маятниковый магнетометр 109
 Метамagnetизм 127
 Метод взаимной индуктивности 109
 — *Гюи* 109
 — моментов 150
 Миктомагнетизм 268—270
 Модель *Изинга* 128
 Молекулярное поле 114, 157
 Мультипольное разложение 32, 40

Найта сдвиг 110
 Намагниченность 10, 13
 — спонтанная 115, 137
 Насыщение 85
Негеля температура 118
 Неоднородное уширение 165
 Неприводимое представление 49
 Неустойчивость при параллельной накачке 220
 — суловская 220

Обмен анизотропный 70
 — антисимметричный 70
 — *Гейзенберга* 54, 56
 — недиагональный 60, 73
 — прямой 54

— РККИ 261
 — эффективный 71
 Обменное расщепление 148, 149
 сужение 169, 217
 — увеличение 141
Онсагера поле 130
 — соотношение 26
 Операторная эквивалентность 41
 Операторы магнонов 201
 — отклонения спинов 202
 — рождения и уничтожения 203
 — углового момента 41
 Орбитальное сверхтонкое взаимодействие 46
 Орбитальный угловой момент 41

Параллельная накачка 220
 Парамагнетизм ионов переходных металлов 83
 — *Паули* 102—104
 — редкоземельных ионов 86
 Парамагнитный резонанс 162
 Парамагноны 182—185
 Параметр порядка 132
 Переходные металлы, восприимчивость 83
 — — ионные конфигурации 65
 — — *Кондо* температура 252
 — — эффективный момент 85
 Плотности матрица 17
 — — зависящая от времени 22, 157
 — — статистическая 80, 96
 — — уравнение движения 22
 Плотность заряда дипольная 9
 — поляризационного тока 9
 — свободного тока 9
 Поглощение инфракрасное 221
 — микроволновое 162, 193, 212
 — оптическое 221
 Полевой оператор 32
 — — блоховские состояния 290
 — — плоские волны 33
 — — функции *Ванье* 59, 290
 Поляризация внутренняя 111
 Представления групп 49
 Приближение молекулярного поля *Вейсса* 114
 — случайных фаз 115, 201, 217
 — *Хартри—Фока* 143, 145, 147, 149, 156, 248
 — эффективного поля 114
 Причинность 161

Размагничивающий фактор 207
 Рамановское рассеяние 224, 244
 Рассеяние нейтронов 270
 — — брэгговское 274, 279, 283
 — — вперед, сечение 280
 — — дифференциальное сечение 271
 — — диффузное 277, 289, 293
 — — длина рассеяния 272
 — — изотропное 271
 — — когерентное, сечение 273
 — — критическое 291, 292, 293
 — — магнитное 285
 — — на поликристаллах 273
 — — спиновых волнах 291
 — — фонах 274, 277
 — — некогерентное, сечение 273
 — — ядерное 271
 Редкоземельные ионы 74, 86
 Резонанс 176
 Резонансные состояния 242
 Релаксация функция 150
 Релаксация спин-волновая 217
 — спиновая 162, 169

Релаксация электронной функции распределения 188
РККИ-взаимодействие 261—263

Сверхпроводники 92, 104, 112
Сверхтонкое взаимодействие дипольное 44
— — контактное 45
— — орбитальное 44
Слэтеровский детерминант 55
— обмен 54, 149
Солитоны 214
Состояния p - и s -типа 237, 240
Спиновая плотность 280, 281
— — полная 281
— — флуктуация 183
Спиновое эхо 174
Спинов «опрокидывание» 127
Спиновые волны в нелинейных металлах 230
— — ферромагнитных диэлектриках 200
— — выше T_c 232
— — поверхностные 213
— — в металлах 230
— — теория 202
Спиновые стекла 265
Спин-орбитальное взаимодействие 44
Стонера возбуждение 145
— критерий ферромагнетизма 146
— модель 141
Структурный фактор магнитный 283
— — ядерный 274
Сула восприимчивость 219
Суловская неустойчивость 220
Супермагнетизм 268
Суперобмен 62—66

Таблица характеров 52
Тензор g 68
Теория групп 49
Топологический порядок 135
Трехосевой спектрометр 278
Трикритическая точка 127

Угловой момент 41
Удельная теплоемкость вблизи критической точки 131
— — вклад спиновых волн 217
— — ферми-жидкости 141
Удельное сопротивление 224
Универсальность 134
Уокеровские колебания 211
Уширение неоднородное 165

Уарадея эффект 197—198
Ферми-жидкости теория 138, 185
Ферми псевдопотенциал 272
Ферримagnetизм 121
Ферромагнетизм 116
— ферми-жидкости 142
Ферромагнитный резонанс 209
Флуктуационно-диссипационная теорема 22, 129, 166
Фононы, рассеяние нейтронов 274
— спин-решеточная релаксация 180
Формфактор магнитный 266
Фотоэмиссия 150
Френкеля экситоны 222
Фриделя правило сумм 250
Функция Ванье 69
— отклика 7, 25
— распределения 9

Хаббарда модель 154, 157
Хартри—Фока приближение 143, 145, 147, 149, 156, 248
Химический потенциал 95
Холла эффект квантовый 98—102
Холстейна—Примакова приближение 187
Хунда правило 78, 80

Экситон-магнонное поглощение 221
Электрический дипольный переход 221
Энергия магнитной системы 11
Эрмита полином 95
Эффективное поле 114

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редакторов перевода	5
Предисловие ко второму изданию	6
ГЛАВА 1. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ	7
1.1. Магнитный момент	8
1.2. Намагниченность	13
1.3. Обобщенная восприимчивость	18
1.3.1. Соотношения Крамерса — Кронига	20
1.3.2. Флуктуационно-диссипационная теорема	22
1.3.3. Соотношение Онсагера	26
1.4. Вторичное квантование	27
ГЛАВА 2. МАГНИТНЫЙ ГАМИЛЬТониАН	37
2.1. Уравнение Дирака	37
2.2. Источники поля	39
2.2.1. Однородное внешнее поле	39
2.2.2. Электрическое квадрупольное поле	40
2.2.3. Магнитное дипольное (сверхтонкое) поле	44
2.2.4. Другие электроны того же самого иона	46
2.2.5. Кристаллическое электрическое поле	46
2.2.6. Диполь-дипольное взаимодействие	53
2.2.7. Прямой обмен	54
2.2.8. Суперобмен	62
2.3. Спинный гамильтониан	66
2.3.1. Ионы переходных металлов	66
2.3.2. Редкоземельные ионы	74
2.3.3. Полупроводники	77
ГЛАВА 3. СТАТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ	79
3.1. Локализованные моменты	79
3.1.1. Диамагнетизм	82
3.1.2. Парамагнетизм ионов переходных металлов	83
3.1.3. Парамагнетизм редкоземельных ионов	86
3.2. Металлы	89
3.2.1. Диамагнетизм Ландау	89
3.2.2. Эффект де Гааза — Ван Альфена	94
3.2.3. Квантовый эффект Холла	98
3.2.4. Парамагнетизм Паули	102
3.3. Измерение восприимчивости	108
ГЛАВА 4. СТАТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ	113
4.1. Локализованные моменты	113
4.1.1. Высокие температуры	115
4.1.2. Низкие температуры	124

4.1.3. Температуры вблизи T_c	128
4.1.4. Топология дальнего порядка	135
4.2. Металлы	137
4.2.1. Теория ферми-жидкости	138
4.2.2. Модель Стонера	144
4.2.3. Модель Хаббарда	154
ГЛАВА 5. ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ	158
5.1. Локализованные моменты	158
5.1.1. Уравнения Блоха	162
5.1.2. Форма резонансной линии	165
5.1.3. Измерение T_1	173
5.1.4. Вычисление T_1	176
5.2. Металлы	180
5.2.1. Парамагнеты	182
5.2.2. Теория ферми-жидкости	185
5.3. Эффект Фарадея	197
ГЛАВА 6. ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СИЛЬНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СИСТЕМ	199
6.1. Нарушенная симметрия	199
6.2. Диэлектрики	200
6.2.1. Теория спиновых волн	202
6.2.2. Магнитостатические моды	211
6.2.3. Солитоны	214
6.2.4. Тепловые магнитные эффекты	214
6.2.5. Параметрические возбуждения	219
6.2.6. Оптические процессы	221
6.2.7. Высокие температуры	225
6.3. Металлы	229
ГЛАВА 7. МАГНИТНЫЕ ПРИМЕСИ	233
7.1. Локальные колебания	233
7.2. Локальные моменты в металлах	244
7.2.1. Теория образования момента Андерсона	247
7.3. Эффект Кондо	252
7.4. Случайный обмен	260
7.4.1. РККИ-взаимодействие	261
7.4.2. Спиновые стекла	264
7.4.3. Микромагнетизм	268
ГЛАВА 8. РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ	270
8.1. Сечение рассеяния нейтронов	270
8.2. Ядерное рассеяние	271
8.2.1. Брэгговское рассеяние	274
8.2.2. Рассеяние на фононах	274
8.3. Магнитное рассеяние	279
8.3.1. Брэгговское рассеяние	283
8.3.2. Диффузное рассеяние	289
Литература	294
Предметный указатель	299

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир».

Роберт Уайт

Квантовая теория магнетизма

Научн. редактор И. Г. Нахимсон

Мл. научн. редакторы: Г. Г. Сорокина., В. Н. Цлаф

Художник Н. И. Василевская

Художественный редактор В. А. Захаров

Технический редактор Е. С. Потапенкова

Корректор С. А. Денисова

ИБ № 5169

Сдано в набор 19.10.84. Подписано к печати 09.04.85.

Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2.

Гарнитура литературная. Печать высокая.

Объем 9,50 бум. л. Усл. печ. л. 19,00. Усл. кр.-отт. 19,00.

Уч.-изд. л. 19,04. Изд. № 2/3404. Тираж 4500 экз. Зак. № 288. Цена 3 р. 20 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, Москва, И-110, Г. С. П. 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.