

Лекция №16

Ферромагнетики и антиферромагнетики

1. Обменная модель ферромагнетика

Магнитное упорядочение.

Целый ряд кристаллов обладает упорядоченной магнитной структурой. Это значит, что в отсутствие стороннего магнитного поля среднее (квантовомеханическое) значение магнитного момента, по крайней мере, одного из атомов в каждой элементарной ячейке кристалла отлично от нуля.

В простейшем типе магнитоупорядоченных кристаллов – **ферромагнетиках** (Fe, Ni, Co, Dy) – среднее значение магнитных моментов всех атомов имеют одинаковую ориентацию, если только температура ферромагнетика не превосходит определенной критической температуры – температуры Кюри. Благодаря этому ферромагнетики обладают спонтанным магнитным моментом, то есть, макроскопическим магнитным моментом, отличным от нуля в отсутствие внешнего магнитного поля.

В более сложных магнитоупорядоченных кристаллах – **антиферромагнетиках** – (к их числу относятся карбонаты, безводные сульфаты, окислы, фториды переходных металлов Mn, Fe, Ni, Co) – средние значения магнитных моментов атомов (в отсутствие внешнего магнитного поля) компенсируют друг друга в пределах каждой элементарной ячейки. Иными словами, антиферромагнетик представляет собой совокупность некоторых подрешеток (их называют магнитными подрешетками), для каждой из которых среднее значение магнитных моментов атомов отлично от нуля. Такая магнитная упорядоченность имеет место, если температура антиферромагнетика ниже определенной критической температуры – температуры Нееля.

Существует еще один тип магнитоупорядоченных кристаллов – **ферриты**, которые состоят из нескольких магнитных подрешеток, магнитные моменты которых, в отличие от антиферромагнетиков, не компенсируются, так что феррит обладает спонтанным магнитным моментом. Ферритами являются, например, соединения переходных металлов типа комплексных солей $MnO \cdot Fe_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ и другие.

Магнитная упорядоченность ферро- и антиферромагнетиков возникает благодаря корреляциям между направлениями спинов электронов отдельных атомов этих тел, магнитный момент которых имеет в основном спиновую природу. Эта корреляция обусловлена в свою очередь взаимосвязью между пространственной симметрией волновой функции и величиной суммарного спина системы электронов. Такая взаимосвязь, являющаяся следствием принципа неразличимости одинаковых частиц, приводит к зависимости энергии системы от величины ее полного спина, так как волновым функциям,

обладающим различной пространственной симметрией, соответствуют, вообще говоря, различные значения энергии системы.

Существенно, что при этом гамильтониан системы может не содержать членов, описывающих магнитные, то есть, релятивистские, взаимодействия. Так что речь идет о чисто квантовом эффекте, связанном с тем, что электроны подчиняются статистике Ферми-Дирака. Этот эффект называется обменным эффектом, а о зависимости энергии системы от величины полного спина (то есть, о зависимости энергии от свойств симметрии волновой функции) обычно говорят, что она обусловлена обменным взаимодействием.

Молекула водорода.

Характер обменного взаимодействия проще всего объяснить на примере молекулы водорода, два электрона которой электростатически взаимодействуют между собой и с обоими протонами молекулы.

Гамильтониан системы электронов при закрепленных на заданном расстоянии ядрах имеет вид:

$$H = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right), \quad (0.1)$$

где $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ - операторы импульса электронов, m и e - их масса и заряд и $r_{\alpha\beta}$ - расстояние между частицами (1,2 – индексы электронов, a, b - индексы ядер). Так как H не содержит членов, описывающих магнитное взаимодействие электронов, то волновую функцию системы электронов ψ можно представить в виде произведения пространственной $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и спиновой $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ волновых функций

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (0.2)$$

(σ_1, σ_2 - проекции спинов электронов на некоторую ось).

Функция ψ должна быть, согласно принципу Паули, антисимметричной относительно одновременной перестановки координат и спиновых переменных электронов. Это значит, очевидно, что симметричной спиновой волновой функции соответствует антисимметричная пространственная функция и наоборот. Функция $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ будет симметричной, если суммарный спин S обоих электронов будет равен единице, $S=1$, и антисимметричной, если $S=0$. Поэтому пространственная часть волновой функции будет антисимметричной при $S=1$ и симметричной при $S=0$. Мы будем обозначать эти функции соответственно через $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и $\varphi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Предполагая, что взаимодействие между атомами является слабым, и что оба они находятся в основном состоянии, можно приближенно построить

функции $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и $\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ с помощью волновых функций электрона, движущегося в кулоновском поле каждого из ядер:

$$\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\gamma^2)}} \{ \varphi(\mathbf{r}_{a1})\varphi(\mathbf{r}_{b2}) + \varphi(\mathbf{r}_{a2})\varphi(\mathbf{r}_{b1}) \}, \quad S=0, \quad (0.3)$$

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-\gamma^2)}} \{ \varphi(\mathbf{r}_{a1})\varphi(\mathbf{r}_{b2}) - \varphi(\mathbf{r}_{a2})\varphi(\mathbf{r}_{b1}) \}, \quad S=1,$$

где $\varphi(\mathbf{r}_{\alpha i})$ - нормированная волновая функция атома водорода, «состоящего» из i -го электрона ($i=1,2$) и α -го ядра ($\alpha=a,b$) и

$$\gamma = \int d\mathbf{r}_1 \varphi(\mathbf{r}_{a1})\varphi(\mathbf{r}_{b1}). \quad (0.4)$$

Значения энергии молекулы в состояниях с $S=1$ и $S=0$ связаны с функциями $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и $\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ соотношениями

$$E_{\uparrow\uparrow}(r) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (0.5)$$

$$E_{\uparrow\downarrow}(r) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

В этих интегралах опущен знак комплексного сопряжения, так как $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и $\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ являются вещественными в силу предположения о том, что атомы находятся в основном состоянии. Подставляя сюда приведенные выше выражения для $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и $\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, найдем

$$E_{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{A(r) - B(r)}{\sqrt{1-\gamma^2}}, \quad E_{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{A(r) + B(r)}{\sqrt{1+\gamma^2}}, \quad (0.6)$$

где

$$A(r) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 U \varphi^2(\mathbf{r}_{a1}) \varphi^2(\mathbf{r}_{b2}),$$

$$B(r) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 U \varphi(\mathbf{r}_{a1}) \varphi(\mathbf{r}_{b1}) \varphi(\mathbf{r}_{a2}) \varphi(\mathbf{r}_{b2})$$

и

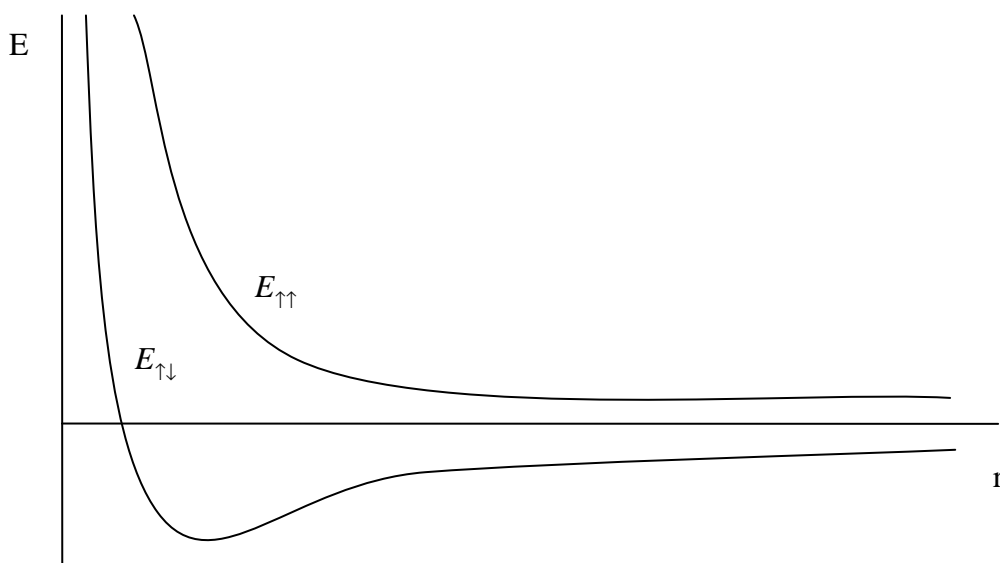
$$U = e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \quad (0.7)$$

(в выражениях для $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$ отброшены не зависящие от r слагаемые, представляющие собой энергию двух атомов водорода, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга).

Величина $A(r)$ определяет, очевидно, электростатическую энергию взаимодействия двух атомов в предположении, что каждый из электронов «жестко» связан с одним ядром (электрон 1 с ядром a , электрон 2 с ядром b), а величина $B(r)$ - их обменную энергию. Последнее название связано с тем, что величина $B(r)$ представляет собой матричный элемент электростатической энергии взаимодействия электронов U между состоянием, в котором электрон 1 «принадлежит» ядру a и электрон 2 «принадлежит» ядру b , и состоянием, в котором электрон 1 «принадлежит» ядру b и электрон 2 «принадлежит» ядру a .

Обменная энергия отличается важной особенностью: она экспоненциально быстро убывает с расстоянием между ядрами, в отличие от медленно спадающей энергии кулоновского их взаимодействия. Это объясняется тем обстоятельством, что в $B(r)$ входит произведение волновых функций электронов, «привязанных» к разным ядрам, $\varphi(\mathbf{r}_{a1})\varphi(\mathbf{r}_{b1})$ и $\varphi(\mathbf{r}_{a2})\varphi(\mathbf{r}_{b2})$. Поэтому $B(r)$ зависит от того, в какой мере «перекрываются» волновые $\varphi(\mathbf{r}_{a1})$ и $\varphi(\mathbf{r}_{b1})$, а это «перекрытие» экспоненциально уменьшается с ростом r . На этом основании можно сказать, что обменное взаимодействие является короткодействующим.

Качественно ход изменения величин $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$ с ростом r , то есть, расстояния между ядрами, показан на рисунке. Из рисунка видно, что два невозбужденных атома водорода могут образовывать молекулу водорода (которой соответствует кривая $E_{\uparrow\downarrow}(r)$ с минимумом) только при антипараллельной ориентации спинов обоих электронов.



Этот пример наглядно показывает, что чисто квантовый эффект обмена электронов приводит к эффективному взаимодействию между атомами, существенно зависящему от суммарного спина атомов, хотя спины атомов и не входят явно в исходный (микроскопический) гамильтониан совокупности атомов, учитывающий только электростатическое взаимодействие.

Обменное взаимодействие, лежащее, как показывает рассмотренный пример, в основе гомеоплярной химической связи, объясняет также природу ферро- и антиферромагнетизма.

В отличие от молекулы водорода, для которой обменная энергия отрицательна ($B(r) < 0$), благодаря чему состояние с суммарным спином $S = 0$ оказывается обладающим меньшей энергией, чем состояние с $S = 1$, в ферромагнетиках состоянию с большим спином соответствует меньшая энергия, так что в основном состоянии ферромагнетика спины всех атомов имеют параллельную ориентацию (Гейзенберг, Френкель, Дорфман).

Для того, чтобы математически описать обменное взаимодействие для магнетиков, введем в рассмотрение оператор

$$H = -J(r)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + E(r) \quad (0.8)$$

где \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 - операторы спинов электронов и $J(r), E(r)$ - некоторые функции от r , которые мы подберем таким образом, чтобы собственные значения оператора H , действующего в пространстве спиновых переменных, совпадали со значениями энергии $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$.

Так как

$$\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2) = \frac{1}{2}S(S+1) - \frac{3}{4}, \quad (0.9)$$

то собственные значения оператора $\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ равны: $-\frac{3}{4}$ при $S = 0$ и $\frac{1}{4}$ при $S = 1$.

Поэтому собственные значения H будут совпадать с величинами $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$, если положить

$$J(r) = E_{\uparrow\downarrow}(r) - E_{\uparrow\uparrow}(r), \quad (0.10)$$

$$E(r) = \frac{3}{4}E_{\uparrow\uparrow}(r) + \frac{1}{4}E_{\uparrow\downarrow}(r).$$

Величина $E(r)$ определяет, очевидно, среднее значение энергии атомов (параллельной ориентация спинов электронов соответствует статистический вес $3/4$, а антипараллельной ориентации - статистический вес $1/4$), а $J(r)$ - обменную энергию. Отвлекаясь от этой средней энергии, обычно рассматривают только первое слагаемое в выражении (0.8), зависящее от

спина электронов. Его называют гамильтонианом обменного взаимодействия электронов и обозначают через H_e

$$H_e = -J(r)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2.$$

Мы получили обменное взаимодействие, рассматривая конкретно молекулу водорода. Но к нему можно прийти из более общих соображений, исходя из требования инвариантности гамильтониана взаимодействия частиц относительно пространственных вращений.

Действительно, поставим вопрос о нахождении наиболее общего выражения для гамильтониана взаимодействия двух одинаковых частиц, предполагая, что он зависит только от координат и спинов частиц. Так как из операторов спинов частиц \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 и радиус-вектора \mathbf{r} , определяющего их относительное положение, можно построить только три независимых инварианта относительно преобразований пространственных вращений

$$\mathbf{r}^2, \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2, (\mathbf{r}\mathbf{S}_1)(\mathbf{r}\mathbf{S}_2), \quad (0.11)$$

то искомый гамильтониан H может быть произвольной функцией этих инвариантов. Вместо $(\mathbf{r}\mathbf{S}_1)(\mathbf{r}\mathbf{S}_2)$ удобнее ввести инвариант

$$S_{12} = 3(\mathbf{n}\mathbf{S}_1)(\mathbf{n}\mathbf{S}_2) - \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \quad (0.12)$$

где $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}$, и записать H в виде

$$H = f(r, \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2, S_{12}), \quad (0.13)$$

где f - произвольная функция трех независимых переменных.

Если спин каждой из частиц равен $1/2$, то это выражение может быть значительно упрощено благодаря следующему свойству спина $1/2$: любая целая положительная степень матриц $\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ и S_{12} , а также произведение таких степеней выражаются в виде линейной комбинации самих этих матриц и единичной матрицы. Это свойство является следствием известного соотношения для компонент спина $1/2$

$$S_k S_l = \frac{i}{2} \epsilon_{klm} S_m + \frac{1}{4} \delta_{kl}.$$

Используя это соотношение, легко проверить, например, что

$$(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{16} - \frac{1}{2} S_{12},$$

$$S_{12}^2 = \frac{3}{8} + \frac{1}{2} \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \frac{1}{2} S_{12}$$

$$S_{12}(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2) = (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2) S_{12} = \frac{1}{4} S_{12}.$$

Отсюда следует, что, разложив функцию f в ряд по степеням ее аргументов, гамильтониан H можно представить в виде

$$H = U_1(r) + U_2(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + U_3(r) S_{12}, \quad (0.14)$$

где $U_1(r)$, $U_2(r)$, $U_3(r)$ - некоторые функции от расстояния между частицами. Напомним еще раз, что эта формула справедлива только в случае частиц, имеющих спин $1/2$.

С первыми двумя слагаемыми в этой формуле мы уже познакомились выше, при рассмотрении молекулы водорода. Что касается третьего слагаемого, то в случае двух электронов оно представляет энергию их магнитного взаимодействия, то есть, энергию взаимодействия магнитных

моментов электронов, $\frac{e\hbar}{mc} \mathbf{S}_1$ и $\frac{e\hbar}{mc} \mathbf{S}_2$. При этом $U_3(r) \approx \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \frac{1}{r^3}$. Эта энергия

содержит по сравнению с $U_1(r) + U_2(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2$ добавочный множитель $\frac{1}{c^2}$

(точнее говоря, множитель $\left(\frac{v}{c} \right)^2$, где v - величина порядка средней скорости

электрона в атоме). В случае молекулы водорода в атоме мы не учитывали этой энергии, имеющей релятивистское происхождение, так как $v \ll c$.

Обменный гамильтониан ферромагнетика.

Перейдем теперь к установлению вида гамильтониана ферромагнетика. Главный вопрос, который нас интересует, заключается в выяснении характера энергетического спектра ферромагнетика вблизи основного состояния, которому, как показывает опыт, и как должна объяснять теория, соответствует параллельная ориентация магнитных моментов отдельных атомов.

Если предположить, что кристалл формируется аналогично молекуле водорода, то есть, из отдельных атомов, каждый из которых содержит по одному электрону в основном состоянии, то используя указанный гамильтониан, можно приближенно найти энергетические уровни кристалла. Однако для исследования более общих случаев микроскопический гамильтониан является слишком сложным, чтобы им можно было непосредственно пользоваться. Поэтому естественно попытаться перейти от микроскопического гамильтониана к гамильтониану, имеющему более простую математическую структуру и приводящему в главных чертах к такому же энергетическому спектру, как и исходный гамильтониан. Этот

переход можно произвести аналогично рассмотренному выше переходу от микроскопического гамильтониана двух атомов водорода, к обменному гамильтониану, имеющему более простую структуру, чем исходный гамильтониан. При этом, как мы видели, если речь идет об энергетических состояниях, возникающих из основных состояний двух атомов и отличающихся только значением суммарного спина S , то исходный гамильтониан эквивалентен обменному гамильтониану.

Наше главное предположение заключается в том, что мы получим правильную физическую картину энергетического спектра ферромагнетика вблизи его основного состояния, если заменим микроскопический гамильтониан ферромагнетика суммой обменных гамильтонианов различных пар его атомов (более точный вывод такого гамильтониана приведен в работах Боголюбова и Тябликова).

Пусть все атомы ферромагнетика имеют спин $1/2$. Тогда обменный гамильтониан ферромагнетика, которым мы заменяем исходный микроскопический, будет иметь вид суммы гамильтонианов (0.8)

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{l \neq m} J(\mathbf{R}_{lm}) \mathbf{S}_l \mathbf{S}_m \quad (0.15)$$

где \mathbf{S}_l и \mathbf{S}_m спины атомов, находящихся в l -м и m -м узлах решетки и $J(\mathbf{R}_{lm})$ - некоторая функция от радиус-вектора \mathbf{R}_{lm} , соединяющего l -й и m -й узлы (суммирование производится по всем парам атомов кристалла). Эта функция, носящая название обменного интеграла l -го и m -го атомов, очень быстро (экспоненциально) убывает с увеличением расстояния между атомами, так как она определяется степенью перекрытия волновых функций атомов. Поэтому практически величина $J(\mathbf{R}_{lm})$ отлична от нуля только в том случае, если l -й и m -й атомы являются соседними, при этом

$$J(\mathbf{R}_{lm}) \sim \xi \frac{e^2}{a}, \quad (0.16)$$

где a - постоянная решетки и ξ - численный параметр порядка 0,1, определяемый степенью перекрытия волновых функций соседних атомов.

В этом гамильтониане расстояния между атомами считаются заданными, а динамическими переменными являются только операторы спинов атомов, которые действуют (а, следовательно, и сам гамильтониан H_e) на волновую функцию системы, представляющую собой функцию только от спиновых переменных, но не от пространственных координат частиц.

Для ферромагнетика обменный интеграл положителен

$$J(\mathbf{R}_{lm}) > 0,$$

благодаря чему в основном состоянии спины всех атомов имеют одну и ту же ориентацию. Эта ориентация, однако, не выделена, если учитывать только обменное взаимодействие. Направление это определяется релятивистскими взаимодействиями, о которых речь шла выше.

Важным свойством обменного гамильтониана (0.15), который обычно называется гайзенберговским гамильтонианом (говорят также о модели ферромагнетика Гайзенберга, подразумевая под этим ферромагнетик, который описывается гамильтонианом (0.15)), является то, что он коммутирует с каждой из проекций суммарного спина ферромагнетика

$$\mathbf{S} = \sum_l \mathbf{S}_l. \quad (0.17)$$

Действительно, используя известные перестановочные соотношения для операторов проекций спина атома

$$[S_{l\alpha}, S_{m\beta}] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{l\gamma} \delta_{lm}$$

(α, β, γ - координатные индексы), легко убедиться, что

$$(\mathbf{S}_l + \mathbf{S}_m)(\mathbf{S}_l \mathbf{S}_m) = (\mathbf{S}_l \mathbf{S}_m)(\mathbf{S}_l + \mathbf{S}_m)$$

и поэтому

$$H_e \mathbf{S} = \mathbf{S} H_e.$$

Отсюда следует, что если учитывать только обменное взаимодействие, то квадрат полного спина системы и его проекция на какую-либо ось будут квантовомеханическими интегралами движения, то есть, обменное взаимодействие само по себе изменить этих величин не может. Это обстоятельство является совершенно понятным, если вспомнить, что с микроскопической точки зрения обменное взаимодействие – это чисто электростатическое взаимодействие с учетом симметрии волновых функций системы.

Как уже указывалось, магнитный момент ферромагнетика имеет в основном спиновую природу. Поэтому можно определить оператор плотности магнитного момента ферромагнетика $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в точке \mathbf{r} как сумму

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\mu_0 \sum_l \mathbf{S}_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \quad (0.18)$$

где $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора, \mathbf{R}_l - радиус-вектор, определяющий положение l -го узла кристаллической решетки.

Гамильтониан обменного взаимодействия можно выразить через оператор плотности магнитного момента

$$H_e = -\frac{1}{2(2\mu_0)^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{M}(\mathbf{r}) \mathbf{M}(\mathbf{r}').$$

Легко убедиться также, что операторы проекций плотности магнитного момента удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[M_i(\mathbf{r}), M_k(\mathbf{r}')] = 2i\epsilon_{ikl} M_l(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$