

---

## КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Изучение магнетизма и изучение сверхпроводимости твердых тел представляют собой две очень большие и интенсивно развивающиеся области. Оба эти явления сугубо кооперативные, поскольку возникают как результат взаимодействия между электронами. Один электрон сам по себе не может стать ни ферромагнетиком, ни сверхпроводником — для этого требуется конденсация, являющаяся следствием взаимодействия. Сначала мы займемся магнетизмом, рассмотрение которого несколько проще, и разовьем те идеи, которые используются для изучения этого явления. Как и раньше, основной упор при определении свойств ферромагнетиков мы будем делать на метод самосогласованного поля, хотя последние многочастичные теории дают более точное их описание.

### А. МАГНЕТИЗМ<sup>1)</sup>

Вскоре после создания квантовой механики выяснилось, что причина ферромагнетизма — обменное взаимодействие. Однако оно весьма сложно для математического рассмотрения, и поэтому для его описания были развиты феноменологические представления. Почти все работы, посвященные ферромагнетизму, основываются на этих простых феноменологических представлениях. В течение нескольких последних лет оказалось возможным получать свойства ферромагнетиков более непосредственно, исходя из самого обменного взаимодействия. Прежде чем перейти к феноменологическим представлениям, на которых базируется большинство теорий магнетизма, мы начнем с обсуждения одного из недавних направлений. Почти всюду ниже мы направим наше внимание на изучение именно кооперативных магнитных явлений, а не на магнитные свойства простых материалов, некоторые из которых обсуждались уже выше.

---

<sup>1)</sup> Последовательное и развернутое изложение этого вопроса можно найти в книге [1]. (См. также [28]. — *Прим. ред.*.)

## § 1. ОБМЕН

В п. 2 § 4 гл. IV мы выписали взаимодействие между электронами в представлении вторичного квантования:

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_3, k_4}} \langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle c_{k_4}^\dagger c_{k_3}^\dagger c_{k_2} c_{k_1}. \quad (5.1)$$

Здесь  $k_i$  — квантовые числа некоторой полной системы одноэлектронных волновых функций, которые могут быть, а могут и не быть плоскими волнами, причем  $k_i$  включают в себя и спиновое квантовое число.

Рассмотрим теперь решение многоэлектронной задачи более внимательно. Если мы *аппроксимируем* состояние системы, как это уже делалось раньше, одним слэтеровским детерминантом

$$|\Psi\rangle = \prod_{k_i} c_{k_i}^\dagger |0\rangle,$$

то придем к приближению Хартри — Фока, что было описано в § 3 гл. II. Коль скоро мы получим путем решения уравнения Хартри — Фока функции  $\psi_{k_i}$ , вклад электрон-электронного взаимодействия в энергию будет равен

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \Psi | V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) | \Psi \rangle = & \frac{1}{2} \prod_{k_i} \langle 0 | c_{k_i} \sum_{k k'} \langle (k', k | V | k', k) c_{k'}^\dagger c_k^\dagger c_k c_{k'} + \\ & + \langle (k', k | V | k, k') c_{k'}^\dagger c_k^\dagger c_k c_{k'} \rangle c_{k_i}^\dagger | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Это выражение — прямое обобщение соотношения (4.30) на случай многих электронов. Произведение здесь берется по всем занятым состояниям  $k_i$ , а сумма — по всем  $k'$ , не равным  $k$ . Слагаемое с матричным элементом

$$\langle k', k | V | k, k' \rangle$$

представляет собой прямое взаимодействие и его можно включить во внешний потенциал. Слагаемое с матричным элементом

$$\langle k', k | V | k', k \rangle$$

отвечает обменному взаимодействию и дает вклад в энергию, только если состояния  $k$  и  $k'$  имеют одинаковый спин. Сам этот матричный элемент равен

$$\langle k', k | V | k', k \rangle = \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_k(\mathbf{r}_2) \psi_{k'}(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2. \quad (5.3)$$

Сразу же видно, каким образом обменное взаимодействие может привести к магнетизму. В его отсутствие слэтеровский детерминант с наименьшей энергией отвечает одноэлектронным состояниям,

занятым парами электронов со спинами вверх и вниз. Однако, если величина  $\langle k', k | V | k', k \rangle$  положительна, обменное слагаемое понижает энергию такой конфигурации, в которой преобладает одно направление спинов, поскольку

$$c_{k'}^{\dagger} c_k^{\dagger} c_k c_{k'} = -n_{k'} n_k,$$

т. е. величина отрицательная. Таким образом, в кристалле с одним электроном на атом, для которого справедливо приближение сильной связи, обменное взаимодействие между соседями может способствовать выстраиванию спинов в одном направлении, т. е. ферромагнетизму.

Состояние

$$|\Psi\rangle = \prod_{k_i} c_{k_i}^{\dagger} |0\rangle$$

не может, однако, быть основным состоянием этой системы, поскольку оно не есть собственное состояние гамильтониана. Действуя на состояние  $|\Psi\rangle$ , оператор (5.1) приводит к новым слэтеровским детерминантам, если  $k_4, k_3$  не равны  $k_2, k_1$ , и к исходному состоянию  $|\Psi\rangle$ , если  $k_4, k_3$  равны  $k_2, k_1$ . Электрон-электронное взаимодействие связывает множество различных слэтеровских детерминантов, и точное решение должно быть линейной комбинацией их всех. Так же как и для приближения Хартри — Фока (5.2), существует всего лишь один матричный элемент, связывающий  $|\Psi\rangle$  с детерминантом, генерируемым тем слагаемым (5.1), в котором спины состояний  $|k_1\rangle$  и  $|k_2\rangle$  совпадают. Если же спины противоположны, то таких матричных элементов два. Этот второй матричный элемент, возникающий в случае параллельных спинов, также называется обменным взаимодействием. Если бы нам удалось учесть все такие слагаемые, мы бы получили точное решение многоэлектронной задачи. Для нахождения наиболее существенных матричных элементов в газе свободных электронов использовались методы квантовой теории поля. В изучении магнетизма существуют два различных приближения.

Первое состоит в замене электрон-электронного взаимодействия в гамильтониане самосогласованным потенциалом и некоторым фиктивным, зависящим от спинов слагаемым. К этому типу относится и метод Гейзенберга. При этом предполагается, что такое зависящее от спинов слагаемое в гамильтониане описывает влияние всех зависящих от спинов матричных элементов гамильтониана электрон-электронного взаимодействия. Это — в высшей степени плодотворное приближение, хотя оно и не выводится непосредственно из основных уравнений.

Второй подход состоит в пренебрежении всеми недиагональными матричными элементами и учете лишь прямого и обменного взаимодействий, фигурирующих в соотношении (5.2). Это — приближение

Хартри — Фока. Оно близко по духу к тому методу, с помощью которого мы учитывали взаимодействие при расчете электронной структуры, и мы начнем именно с этого подхода, сделав предварительно дополнительное упрощение обменного взаимодействия, которое уже проводили в связи с анализом экранирования в п. 2 § 3 гл. II и п. 5 § 4 гл. III.

## § 2. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ЗОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Обменный интеграл можно вычислить исходя из электронных состояний, отвечающих плоским волнам. Тогда, согласно соотношению (5.3), обменный матричный элемент для электронов с параллельными спинами есть

$$\langle k', k | V | k', k \rangle = \frac{1}{\Omega^2} \int e^{-i(k'-k) \cdot (r_2 - r_1)} V(r_2 - r_1) d^3 r_1 d^3 r_2;$$

здесь  $V(r_1 - r_2)$  представляет собой просто кулоновский потенциал, а интегрирование по  $r_2 - r_1$  приводит к фурье-образу от  $V$ . Оставшееся интегрирование дает нормировочный объем  $\Omega$ . Таким образом,

$$\langle k', k | V | k', k \rangle = \frac{4\pi e^2}{\Omega |k' - k|^2}.$$

Далее, если  $k'$  отлично от  $k$ ,

$$c_{k'}^{\dagger} c_k^{\dagger} c_k c_{k'} = -c_k^{\dagger} c_{k'} c_{k'}^{\dagger} c_k = -n_{k'} n_k.$$

Для электронного газа, в котором заняты все состояния с  $k < k_F$ , можно сразу же вычислить полную обменную энергию

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{k' \neq k, k} \frac{n_{k'} n_k}{|k' - k|^2} \quad (5.4)$$

(множитель  $1/2$  фигурирует в выражении для энергии электрон-электронного взаимодействия). Так как  $n_k$  и  $n_{k'}$  входят в выражение одинаково, мы можем вместо того, чтобы суммировать по  $k'$ , вычислить обменную энергию электрона с волновым вектором  $k$ . Результат в отличие от энергии прямого взаимодействия окажется зависящим от  $k$ . Поэтому мы не можем ввести самосогласованного поля в том смысле, в каком мы могли бы это сделать для прямого взаимодействия. Даже если мы пожелаем учесть эту зависимость от волнового вектора, введя зависящий от  $k$  обменный потенциал, все равно возникнут трудности. Найденная обменная энергия имеет логарифмическую сингулярность при  $k = k_F$ , возникающую при интегрировании (5.4). Это приводит к плотности состояний, обращающейся в нуль на поверхности Ферми, что противоречит экспе-