

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 Ω . Таким образом,

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

Далее, если k' отлично от k ,

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

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-

рименту. Возникшая ошибка вытекает из сделанного нами предположения о том, что состояние системы описывается всего лишь одним детерминантом Слэтера. В многочастичной теории учитывается как возмущение зацепление за другие слэтеровские детерминанты, что приводит в конечном счете к уничтожению сингулярности при $k = k_F$. Эти поправки к энергии, дополнительные к энергии прямого и обменного взаимодействий, представляют собой описанную в п. 5 § 4 гл. III корреляционную энергию.

Мы можем, однако, использовать выражение (5.4), вычислить полную обменную энергию на электрон как функцию электронной плотности и выразить обменный интеграл через эту величину, как это уже делалось в п. 5 § 4 гл. III. Полная обменная энергия на электрон задается выражением

$$\frac{E_{ex}}{N} = -\frac{4\pi e^2}{2N\Omega} \sum_{k, k'} \frac{n_k n_{k'}}{|k' - k|^2} = -\frac{4\pi e^2}{2N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k' d^3k \frac{n_{k'} n_k}{|k' - k|^2}.$$

Для фермиевской функции заполнения, когда заняты все состояния с $k < k_F$, это выражение можно вычислить, прибегая, правда, к некоторым ухищрениям [2]. Самые интересные особенности, однако, можно увидеть сразу. Интегрирование следует проводить внутри сферы Ферми, где n_k и $n_{k'}$ равны единице. Поэтому переменную интегрирования можно заменить на k/k_F , и тогда становится ясным, что интеграл пропорционален k_F^3 . Объем же Ω/N , приходящийся на один электрон, пропорционален k_F^3 . Таким образом, обменная энергия на электрон равна величине $e^2 k_F$, умноженной на некоторую числовую константу. Более удобно выразить этот результат через электронную плотность, пропорциональную, конечно, величине k_F^3 . В результате получим

$$\frac{E_{ex}}{N} = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3},$$

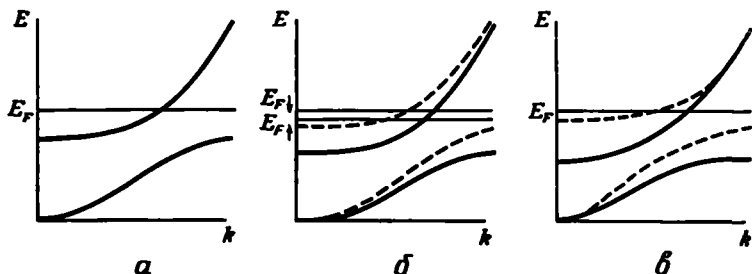
где ρ — плотность электронов (с обоими направлениями спина). Таким образом, мы нашли обменную энергию на электрон для однородного электронного газа с плотностью ρ .

Наконец, можно найти обменный потенциал, определяемый Коном и Шемом как dE_{ex}/dN или Слэтером как $2E_{ex}/N$. В обоих случаях мы получаем самосогласованный потенциал, пропорциональный плотности в степени $1/3$. Он часто называется обменным потенциалом $\rho^{1/3}$. Такое описание обменного взаимодействия приближенное, однако в этом приближении уничтожается сингулярность на поверхности Ферми, обусловленная обменом. Кроме того, используя такой потенциал, мы игнорируем корреляционные эффекты.

Учет обменного взаимодействия для свободных электронов при вычислении энергетических зон не приводит ни к каким фундаментальным изменениям. Он может лишь несколько перестроить диэлект-

рическую функцию, определяющую потенциал, как это было показано раньше. Не ясно даже, улучшает ли это точность результатов.

Обменное взаимодействие, однако, может привести к спонтанной намагниченности системы. Это иллюстрируется на фиг. 144. Для нормального металла мы должны предполагать равную заселенность



Фиг. 144. Схематическое изображение зон, поясняющее возникновение ферромагнетизма зонных электронов.

a — заполнение состояний с противоположными спинами предполагается одинаковым; для состояний с обоими направлениями спинов обменная энергия одинакова, соответствующие им зоны совпадают, и для тех и других электронов получаются одинаковые энергии Ферми; *б* — ситуация, в которой число электронов со спином вверх слегка превышает число электронов со спином вниз. Изменение обменной энергии понижает зоны, отвечающие спину вверх (сплошные линии), и повышает их для состояний со спином вниз (пунктирные линии). Тогда энергии Ферми для этих зон, вычисленные исходя из заранее предположенного их заполнения, могут отличаться. Если энергия Ферми электронов со спином вверх окажется ниже, то ферромагнитное состояние *a* будет неустойчивым. Еще большее заполнение состояний со спином вверх приведет к совпадению энергий Ферми электронов с противоположными спинами, что означает возникновение самосогласованного ферромагнитного состояния *в*.

электронами состояний со спином, направленным вверх и вниз. Тогда обменный потенциал одинаков для электронов с любым спином. Энергетические зоны окажутся одинаковыми, и мы находим для них самосогласованное решение. С другой стороны, если сделать заселенность состояний со спином вверх большей, чем со спином вниз, мы обнаружим, что величина обменного потенциала для электронов со спином вверх окажется большей. Так как обменный потенциал соответствует притяжению, отвечающие этому спину зоны окажутся ниже по энергии, чем зоны со спином вниз. По завершении всех вычислений мы увидим, совпадут ли уровни Ферми, выбранные нами для электронов с противоположными направлениями спинов. В общем случае они не совпадают, однако можно выбрать полный спин таким образом, чтобы решение получилось самосогласованным. Для газа свободных электронов, если только его плотность не очень низкая, имеется только одно самосогласованное решение, отвечающее нормальному (с нулевым спином) газу. Поэтому ожидать ферромагнетизма в простых металлах нельзя.

В переходных же металлах, где плотность состояний носит весьма нерегулярный характер, возможно и второе самосогласованное решение с ненулевым полным спином. (Мы получим критерий возникно-

вения такой спонтанной намагниченности для простых систем в § 7 в связи с обсуждением локализованных моментов.) Как было показано в работах Вако и Ямаситы [3] и Конноли [4]; именно так обстоит дело в случае никеля и железа. Ферромагнетизм зонных электронов обсуждался ранее на более феноменологическом уровне Стонером [5]. Воспользовавшись самосогласованным решением, можно сразу же найти полное число нескомпенсированных спинов и, умножив его на магнитный момент, соответствующий одному спину, получить равновесную намагниченность материала. Оказывается, что полученный таким образом результат находится в разумном согласии с экспериментом.

Хотя описанный здесь метод рассмотрения обменного взаимодействия приближенный, он тем не менее представляет собой попытку получить ферромагнетизм, исходя из первых принципов. Сделанные при этом приближения состоят, во-первых, в том, что состояния системы, как мы предположили, описываются единственным слэтеровским детерминантом, и, во-вторых, в использовании обменного взаимодействия, найденного для свободных электронов. Мы увидим, что для феноменологического гейзенберговского обменного взаимодействия необходимости в этих приближениях не возникает.

Мы предполагали также, что электроны могут распространяться по кристаллу, т. е. описываться блоховскими функциями. Как мы уже указывали ранее, возникает вопрос: не происходит ли здесь чего-то, подобного моттовскому переходу, и не становится ли поэтому более подходящим описание, основывающееся на представлениях о локализованных состояниях?

§ 3. ОПЕРАТОРЫ СПИНА

В дальнейшем при обсуждении магнетизма окажется удобным выразить гамильтониан и другие операторы через операторы спина. Так как этот формализм нами до сих пор не использовался, мы, прежде чем двигаться дальше, дадим краткую сводку основных его положений. Сейчас мы просто введем обозначения. Когда мы будем использовать их позже, то все те результаты, которые будут получены с помощью метода вторичного квантования, мы выразим эквивалентным образом через операторы спина. Эквивалентность можно проверить путем выполнения определенных в этом параграфе операций. Начнем с состояний одного электрона, а затем обобщим результаты на атомы с полным спином, большим $1/2$.

Спиновое состояние электрона можно представить с помощью нормированного вектора $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$. Спину вверх отвечает вектор $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, а спину вниз — вектор $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Таким образом, состояние i -го электрона