

Первое слагаемое в (53,16) не зависит от магнитного поля и не дает вклада в магнитную восприимчивость. Интеграл во втором слагаемом для сильно вырожденного электронного газа можно согласно (80,7) ч. III написать так:

$$\int \frac{(e)^{-1/2} de}{e^{\frac{e-\mu}{kT}} + 1} \simeq 2 \sqrt{\mu}.$$

Восприимчивость электронного газа, связанная с орбитальным движением, оказывается равной

$$\chi_{\text{orb}} = - \frac{1}{VH} \frac{\partial F_{\text{orb}}}{\partial H} = - \frac{4\pi (2m)^{3/2} \mu_0^2 \sqrt{\mu}}{3 (2\pi\hbar)^3}. \quad (53,17)$$

Мы видим, что орбитальная магнитная восприимчивость отрицательна, т. е. отвечает диамагнетизму электронного газа.

Сравнивая (53,17) и (53,8), легко убедиться, что

$$|\chi_{\text{orb}}| = \frac{1}{3} \chi_s.$$

Поэтому полная восприимчивость электронного газа оказывается равной

$$\chi = \frac{2}{3} \chi_s = \frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3 (2\pi\hbar)^3} \mu_0^2 \sqrt{\mu}. \quad (53,18)$$

Оказывается, что это значение χ хорошо согласуется с опытными данными.

Более подробное рассмотрение, связанное с учетом влияния кристаллической решетки, не изменяет общего результата. Подчеркнем, что при вычислении диамагнитной восприимчивости мы считали магнитное поле слабым. В сильных магнитных полях, когда неравенство (52,5) не выполняется, магнитная восприимчивость оказывается функцией напряженности поля. Эта функция имеет осциллирующий характер (эффект де Гааза — Ван Альфена). Эти осцилляции связаны с изменением с полем энергии E_{\perp} и соответствующим изменением заполнения уровня Ферми¹⁾.

§ 54. Ферромагнетизм

Ферромагнитные свойства, как было подчеркнуто в ч. IV, обнаруживаются только у сравнительно небольшого числа металлов в кристаллическом состоянии. Именно, ферромагнитными оказываются только металлы с незаполненными внутренними оболочками и некоторые сплавы.

¹⁾ См., например, Д. З а й м а н, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966.

При макроскопическом описании свойств ферромагнитных тел подчеркивается в первую очередь существование очень большой и постоянной намагниченности.

При более детальном описании главной особенности ферромагнитных тел является корреляция в ориентациях магнитных моментов.

С этой точки зрения ферромагнитными свойствами обладают как собственные ферромагнетики, так и антиферромагнетики и ферримагнетики. Иными словами, в широком смысле, ферромагнетиками являются все сильно намагничивающиеся вещества. Измерение отношения магнитного момента к механическому показали, что у ферромагнитных веществ оно равно $\frac{e\hbar}{2mc}$, т. е. отвечает спиновой природе магнитного момента. Это показывает, что сильное намагничивание связано с взаимодействием спиновых моментов электронов.

Совокупность двух основных фактов — спиновой природы и намагничивания и решающей роли незаполненных атомных оболочек, приводит к следующей схеме явления: энергетический спектр электронов в ферромагнитных металлах имеет две полосы. Одна из них, образованная сильно взаимодействующими валентными электронами, имеет большую ширину и является полосой проводимости. Другая возникает при взаимодействии электронов в незаполненных оболочках. Это взаимодействие является сравнительно слабым, поскольку перекрытие волновых функций внутренних электронов мало. В соответствии с формулой (49,13) ширина этой полосы мала и она не может отвечать за проводимость.

Однако выше (§ 19 ч. IV) мы видели, что спин электронов незаполненных оболочек легко поворачивается. Поэтому сравнительно слабое взаимодействие между электронами может приводить к упорядоченному расположению их спинов.

Детальное рассмотрение этого взаимодействия — сложная задача. Мы ограничимся обсуждением следующей модели ферромагнетика: пусть имеется решетка правильно расположенных атомов, имеющих один электрон в s -состоянии, спин которого может иметь две ориентации. В отсутствии взаимодействия симметризованная волновая функция системы N электронов имеет вид [ср. (65,6) ч. V)]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^n P_n \prod_j \psi_j(r_j) \varphi_j(\uparrow), \quad (54,1)$$

где векторный индекс j означает номер атома, $\varphi(\uparrow)$ спиновую волновую функцию, отвечающую «правильному» положению спина.

Положим, что в основном состоянии системы все спины имеют одну и ту же ориентацию, например, $+1/2$. Такая

полностью упорядоченная ориентация спинов отвечает предельному намагничиванию системы. Ниже мы увидим, при каком условии такое состояние системы будет отвечать минимуму энергии системы.

Взаимодействие между электронами приводит к нарушению правильности ориентации их спинов. Часть спинов оказывается ориентированной неправильно. Малость возмущения означает, что число неправильно ориентированных спинов весьма мало по сравнению с полным числом спинов.

Рассмотрим возмущенное состояние, в котором неправильно ориентирован один электрон, например, у m -го атома.

Волновая функция такого состояния может быть написана в виде

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^n P_n \psi_m(r_m) \varphi_m(\downarrow) \prod_j' \psi_j(r_j) \varphi_j(\uparrow), \quad (54,2)$$

где штрих в знаке произведения означает отсутствие одного множителя. Поскольку система является вырожденной (т. е. неправильно ориентированный спин может принадлежать любому атому), по общим правилам теории возмущений для вырожденных систем, волновую функцию следует представить в виде

$$\Psi = \sum c_m \Psi_m. \quad (54,3)$$

Дальнейший расчет совпадает с приведенным в § 49. Все различие сводится к учету антисимметрии волновой функции (54,2). Поскольку перекрытие волновых функций мало, мы ограничимся учетом взаимодействия электронов только атомов ближайших соседей [т. е. взаимодействием электрона m -го атома с электронами $(m-1)$ и $(m+1)$ атомов]. Тогда, аналогично (49,8), можем написать систему линейных уравнений

$$(E' - E_0 + \alpha) c_m + \sum_{m'} \beta(m') c_{m+m'} = 0, \quad (54,4)$$

где E' — энергия возмущенного состояния, E_0 — энергия основного состояния, а α и β — кулоновский и обменный интегралы,

$$\alpha = - \int \psi_m^* U' \psi_m dV,$$

$$\beta = \beta_{m, m+1} = \beta_{m, m-1} =$$

$$= - \int \psi_{m+1}^*(r_{m+1}) \psi_m^*(r_m) U' \psi_{m+1}(r_m) \psi_m(r_m) dV_m dV_{m+1}.$$

Здесь U' — энергия взаимодействия между электроном и m -го атома и электронными атомным остатком $(m+1)$ или $(m-1)$ -го атома.

Решение (54,4) гласит [ср. (49,9)]

$$c_m = e^{ikm}, \quad (54,5)$$

где вектор \mathbf{k} определяется условиями периодичности. Поэтому волновая функция

$$\Psi = \sum e^{ikm} \Psi_m. \quad (54,6)$$

Для энергии возбужденного состояния в случае кубического кристалла получаем

$$E' = E_0 - \alpha - 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (54,7)$$

Малым энергиям возбуждения отвечают малые значения вектора \mathbf{k} , так что

$$E' = E_0 - \alpha - \frac{\beta a^2 k^2}{2} = E_0 - \alpha - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}; \quad m^* = \frac{\hbar}{\beta a^2}. \quad (54,8)$$

Волновая функция (54,6) и энергия (54,8) допускают наглядное истолкование.

Мы видим, что энергия возбуждения связана с обменным взаимодействием электронов. Для того чтобы энергия возбужденного состояния была выше энергии основного состояния, необходимо выполнение условия

$$\beta > 0,$$

т. е. обменный интеграл должен быть положительным. Возбужденному состоянию кристалла отвечает наличие неправильно ориентированного, перевернутого спина. Поскольку все атомы кристалла равноправны, перевернутый спин не закреплен за определенным атомом и может блуждать по всему кристаллу.

Перемещение по кристаллу от атома к атому «перевернутого» спина описывается волновой функцией (54,6); энергетический спектр кристалла дается формулой (54,7). Волновая функция (54,6) получила название спиновой волны. Формально перемещению «перевернутого» спина можно сопоставить движение некоторой квазичастицы, получившей название магнона. Действительно, формально спиновая волна описывает распространение по кристаллу некоторой квазичастицы с волновым вектором \mathbf{k} . Энергия этой квазичастицы дается формулой (54,8), где m^* — ее эффективная масса. Магноны представляют элементарные возбуждения в системе ориентированных спинов. Энергию возбуждения всего кристалла можно рассматривать как сумму таких элементарных возбуждений или как энергию идеального газа магнонов, заполняющего весь объем кристалла.

Совершенно ясно, что такое описание возбужденного состояния является приближенным и разумно только при малых степенях возбуждения. Это означает, что число магнонов (число

спинов, возбужденных в «перевернутое» состояние) должно быть достаточно мало. Несколько ниже мы придадим этому утверждению количественный характер.

К магнонам относится все сказанное в § 47 по поводу описания возбужденного состояния системы частиц при помощи квазичастиц. Магноны могут взаимодействовать с другими квазичастицами например с фононами или с реальными частицами, обладающими магнитными моментами, например с нейтронами. Магноны следует считать подчиняющимися статистике Бозе—Эйнштейна. Действительно, в состоянии с данной ориентацией может находиться любое число спинов электронов, принадлежащих различным атомам. Число магновнов, подобно числу фононов, не сохраняется. Возбуждению в «перевернутое» состояние спина того или иного электрона отвечает появление (или исчезновение) одного магнона.

Поэтому функция распределения для числа магновнов с данным волновым вектором представляет распределение Планка:

$$f(k) dk = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{dk}{e^{\hbar^2 k^2 / 2m^* kT} - 1}. \quad (54,9)$$

Зная характер возбуждений в кристалле, связанных с обменным взаимодействием электронов со свободным спином, мы можем вернуться к обсуждению магнитных свойств таких кристаллов.

Если обменный интеграл является положительным, то в основном состоянии все спины ориентированы в одну сторону. При этом кристалл обладает спонтанным магнитным моментом насыщения

$$M_0 = \mu_0 N,$$

где N — число электронов в единице объема.

При $T \neq 0$ часть спинов будет перевернута. Число «перевернутых» спинов равно, очевидно, числу возбужденных магновнов.

Последнее согласно (54,9) равно

$$N_{\text{магн}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{dk}{e^{\hbar^2 k^2 / 2m^* (kT)} - 1}.$$

При низких температурах интеграл быстро сходится и можно заменить предел интегрирования на бесконечный. Это дает

$$\begin{aligned} N_{\text{магн}} &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{\hbar^2 k^2 / 2m^* (kT)} - 1} = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} \simeq \frac{1,3}{\pi^2 a^3} \left(\frac{kT}{\beta} \right)^{3/2} \simeq \frac{1,3}{\pi^2} N \left(\frac{kT}{\beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (54,10)$$

При этом мы воспользовались приближенным значением интеграла и заменили $\frac{1}{a^3}$ на число электронов в единице объема, а вместо m^* подставили ее значение из (54,8). Возбуждение $N_{\text{магн}}$ магнонов уменьшает магнитный момент кристалла. Он оказывается равным

$$M = M_0 \left[1 - \frac{1,3}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\beta} \right)^{1/2} \right]. \quad (54,11)$$

Формула (54,11) определяет спонтанный магнитный момент ферромагнетика в зависимости от температуры.

При некоторой температуре T_c , именуемой температурой Кюри, спонтанный магнитный момент должен обращаться в нуль.

Очевидно, что

$$T_c \approx \frac{\beta}{k}.$$

Если считать, что обменный интеграл β — величина порядка $\frac{e^2}{a}$, где a — постоянная решетки, то $T_c \sim 10^3$ К, что согласуется с опытными данными. Температурная зависимость спонтанного магнитного момента, даваемая формулой (54,11), также хорошо согласуется с опытными данными при низких ($T \ll T_c$) температурах.

При температурах $T \sim T_c$ изложенная теория теряет количественный смысл, поскольку число магнонов становится одного порядка с полным числом электронов.

Несмотря на свою предельную схематичность, изложенная теория ферромагнетизма не только объясняет сущность явления, но и позволяет получить некоторые количественные выводы.

Мы не учли анизотропию системы, связанную с анизотропией волновой функции электронов в незаполненной α -оболочке. Не принято также во внимание спин-спиновые и спин-орбитальные взаимодействия, и взаимодействие с полем решетки, которые также создают анизотропию и приводят к появлению направлений легкого намагничивания. Частично эти эффекты достаточно хорошо изучены, частично же их теория, связанная с большими расчетными трудностями, до настоящего времени еще не разработана. Отсылая за деталями к специальной литературе¹⁾, остановимся лишь на одном вопросе — вопросе о знаке обменного интеграла.

¹⁾ С. В. Тябликов, Методы квантовой теории ферромагнетизма, «Наука», 1965; Д. Займан, цит. книга.

Как мы видели выше, условие $\beta > 0$ является решающим для существования ферромагнетизма. Обменный интеграл β можно написать в виде

$$\beta = e^2 \int \psi_{n_1}^*(1) \psi_{a_2}^*(2) \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1, n_1}} - \frac{1}{r_{2, n_2}} \right] \psi_{n_1}(2) \psi_{n_1}(1) dV_1 dV_2.$$

Первое слагаемое в скобках дает кулоновское взаимодействие между электронами, два других — взаимодействие электронов с ядрами.

Для того чтобы интеграл был положительным, должна быть велика собственная обменная энергия. Это значит, что волновая функция должна быть велика вдали от ядер и мала у самих ядер. Этому условию удовлетворяют как раз электроны в d -состояниях, имеющие сравнительно большой момент.

Вместе с тем радиус орбит тех электронов, которые ответственны за взаимодействия, должен быть мал по сравнению с постоянной решетки.

В противном случае электроны будут близко подходить к «чужим» ядрам и отрицательные члены будут давать большой вклад в интеграл.

Совокупность этих условий имеется у атомов группы железа, которые являются наиболее яркими представителями ферромагнитных веществ. Чаше, однако, указанные довольно жесткие условия не выполняются и обменный интеграл оказывается отрицательным. В этом случае обменное взаимодействие электронов незаполненных оболочек приводит к другому основному состоянию. Именно, в основном состоянии соседние спины оказываются антипараллельными и спонтанное намагничение отсутствует.

Такие вещества получили название антиферромагнетиков. Антиферромагнетики, не обладая спонтанным намагничением, обнаруживают ряд характерных свойств.

Мы не можем, однако, остановиться на их рассмотрении и отсылаем читателя к специальной литературе¹⁾.

§ 55. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки

Выше мы обсудили вопрос о взаимодействии электрона с кристаллом при правильном расположении ионов в узлах решетки. Движение по решетке электронов в сопровождении разбегающихся перед ним электронов квазичастицы не отличается от движения одиночного электрона. Квазичастица в решетке описывается такой же функцией Блоха.

¹⁾ См. Д. Займан, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966.