

## Лекция №14 - 2005г.

### 2. Элементы квантовой теории ферромагнетизма

Рассмотренная теория Вейсса базировалась на введении понятия фиктивного молекулярного поля, создающего упорядоченное расположение элементарных магнитных моментов, которому соответствует самопроизвольная намагниченность. Теорию Вейсса можно весьма успешно использовать для описания многих макроскопических магнитных явлений, но она не позволяет вскрыть природу молекулярного поля. Несостоятельность классической физики при решении этой задачи объясняется тем, что самопроизвольная намагниченность относится к внутриатомным явлениям и ее природу можно установить только с позиций атомной физики, на основе квантовомеханических понятий.

Поставленную задачу можно сформулировать следующим образом. Необходимо доказать, что при сильном электростатическом взаимодействии между электронами намагниченное состояние, т.е. наличие самопроизвольной намагниченности, является энергетически выгодным. Следует также определить условия, при которых электростатическое взаимодействие становится достаточным для возникновения самопроизвольной намагниченности, т.е. установить *критерий ферромагнетизма*.

Для установления некоторых важных понятий рассмотрим вначале одну из простейших атомных структур – молекулу водорода.

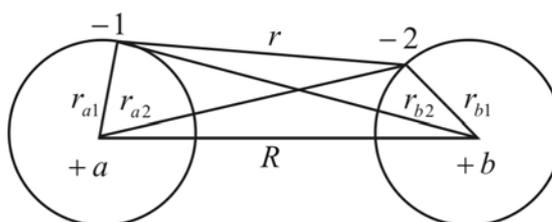


Рисунок 1 – Схематическое изображение расположения электронов и ядер в молекуле водорода.

Определим энергию системы в зависимости расстояния  $R$  между ядрами  $a$  и  $b$ . Для этого обратимся к основному уравнению нерелятивистской квантовой механики – волновому уравнению Шредингера, которое можно представить в следующем виде

$$\left[ \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V) \right] \psi = 0 \quad (1)$$

где  $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ ,  $x_1, y_1, z_1$  – пространственные координаты первого электрона, а  $x_2, y_2, z_2$  – второго;  $V(x_1, y_1, \dots, z_2)$  – потенциальная энергия системы, равная сумме энергий взаимодействия между ядрами (протонами)  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$ , электронами  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$ , электронами и ядрами  $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{a1}}, -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{a2}}, -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{b1}}, -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{b2}}$ .

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \quad (2)$$

В нулевом приближении будем считать атомы удаленными на очень большое расстояние ( $R \rightarrow \infty$ ). В этом случае нормальное состояние системы соответствует двум изолированным атомам водорода. Состояние электрона 1 в изолированном атоме  $a$  определяется волновой функцией  $\psi_a(x_1, y_1, z_1)$ . Таких функций, вообще говоря, будет бесконечное множество. Нас будет интересовать одна из них, которая соответствует наинизшему уровню  $E_0$ , так называемому  $s$  – состоянию атома водорода. Эта функция имеет вид

$$\psi_a(x_1, y_1, z_1) = (\pi a_0)^{-3/2} e^{-r_{a1}/a_0} = \psi_a(1) \quad (3)$$

( $a_0$  – радиус первой боровской орбиты) и удовлетворяет уравнению Шредингера для атома водорода, т.е.

$$\left[ \Delta_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{a1}} \right) \right] \psi_a(1) = 0 \quad (4)$$

Аналогично, для электрона 2 в атоме  $b$  имеем

$$\psi_b(x_2, y_2, z_2) = (\pi a_0)^{-3/2} e^{-r_{b2}/a_0} = \psi_b(2) \quad (5)$$

$$\left[ \Delta_2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \right] \psi_b(2) = 0 \quad (6)$$

Полная волновая функция системы двух изолированных (не взаимодействующих) атомов будет равна произведению (3) и (5), т. к.  $\psi_a$  и  $\psi_b$  являются амплитудами вероятностей двух независимых событий

$$\psi_0(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (7)$$

Полная энергия  $E$  нашей системы в нулевом приближении равна сумме энергий атомов

$$E = 2E_0 \quad (8)$$

Надо принять во внимание то обстоятельство, что в квантовой механике электроны проявляют себя как неразличимые друг от друга частицы, в связи с чем обмен местами электронов 1 и 2 не изменит энергии нашей системы (8). Следовательно, состояние системы в нулевом приближении может быть определено также и функцией

$$\psi_a(2)\psi_b(1) \quad (9)$$

Таким образом, одной и той же энергии системы  $2E_0$  соответствуют две различные волновые функции (7) и (9). В таких случаях принято говорить, что система *вырождена*. В рассматриваемой системе причиной вырождения является возможность обмена электронами двух атомов водорода («обменное вырождение»).

В силу линейности уравнения Шредингера, общее решение задачи есть линейная комбинация (7) и (9)

$$\psi_0 = \alpha\psi_a(1)\psi_b(2) + \beta\psi_b(1)\psi_a(2) \quad (10)$$

Волновая функция (10) описывает состояние системы, в котором каждый из электронов имеет некоторую вероятность находиться около атома  $a$  или  $b$ . При этом  $|\alpha|^2$  дает вероятность нахождения электрона 1 у атома  $a$ , а электрона 2 у атома  $b$ , а  $|\beta|^2$  – вероятность обратного распределения электронов.

Функции  $\psi_a$  и  $\psi_b$  нормированы  $\int \psi_a^2(x)d\tau = \int \psi_b^2(x)d\tau = 1$  и ортогональны  $\int \psi_a(x)\psi_b(x)d\tau = 0$ .

Дальнейшим шагом является нахождение в первом приближении энергии системы и коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  при сближении ядер, с учетом взаимодействия между атомами.

Полную энергию будем искать в виде

$$E = 2E_0 + E' \quad (11)$$

где  $E'$  – энергетическая поправка первого приближения. Подставляя (10) и (11) в (1), постараемся подобрать  $E'$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , чтобы это уравнение удовлетворялось, насколько возможно, точно. Если принять во внимание (4) и (6) и аналогичные уравнения для  $\psi_b(1)$  и  $\psi_a(2)$ , то результат этой подстановки дает

$$\begin{aligned} & \alpha \left[ 4\pi\varepsilon_0 E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} \right] \psi_a(1)\psi_b(2) + \\ & + \beta \left[ 4\pi\varepsilon_0 E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \psi_b(1)\psi_a(2) = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Умножая (12) слева один раз на  $\psi_a^*(1)\psi_b^*(2)$ , другой раз на  $\psi_b^*(1)\psi_a^*(2)$  и интегрируя по всему фазовому пространству системы, получаем два однородных уравнения для определения  $E'$ ,  $\alpha$  и  $\beta$

$$\alpha(E' - C) - A\beta = 0 \quad \text{и} \quad \alpha A - \beta(E' - C) = 0 \quad (13)$$

При этом использованы условия формирования и ортогональности функций  $\psi$ . Через  $C$  обозначена величина

$$C = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{R} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \left( \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right) |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (14)$$

которая представляет собой среднюю энергию квазиклассического электростатического взаимодействия двух атомов, точечные ядра которых находятся на расстоянии  $R$ , а заряды электронов размазаны по всему пространству с плотностями  $e|\psi_a(1)|^2$  и  $e|\psi_b(2)|^2$ .

Через  $A$  обозначена величина

$$A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \left( \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \right) \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\psi_a(2)\psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (15)$$

Физический смысл интеграла  $A$  не имеет простой классической аналогии, как физический смысл интеграла  $C$ . Эта часть электростатического взаимодействия между электронами не могла быть учтена в классической механике; обычно ее называют энергией обмена, а интеграл  $A$  – обменным интегралом.

Однородные уравнения (13) имеют решение, отличное от нуля, лишь при условии, что

$$E' = C \pm A \quad (16)$$

Соответствующие решения (13) при этом равны

$$\alpha = \pm \beta \quad (17)$$

Таким образом, мы получаем два решения нашей задачи с двумя различными энергиями

$$\begin{cases} \Psi_0^{(1)} = \alpha [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)], & E^{(1)} = 2E_0 + C + A \\ \Psi_0^{(2)} = \alpha [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)], & E^{(2)} = 2E_0 + C - A \end{cases} \quad (18)$$

$\Psi_0^{(1)}$  не меняет знак при перемене координат электрона (симметричное решение), а  $\Psi_0^{(2)}$  меняет (антисимметричное).

Итак, в первом приближении мы получили для нашей системы два энергетических уровня, за счет расщепления нулевой энергии  $2E_0$ . Величина этого расщепления равна  $2A$ . При расчете не вводилось никаких добавочных сил, кроме кулоновского электростатического взаимодействия между зарядами. Появление обменного расщепления является существенно квантовым эффектом, но при этом надо подчеркнуть, что обменная энергия чисто *электростатического* происхождения и не имеет прямого отношения к магнитным силам.

Обменный интеграл  $A$  очень сильно зависит от расстояния между ядрами  $R$ . Для молекулы водорода расчет дает, что при  $R$  малых  $A < 0$ , а при  $R$  больших  $A > 0$ , т.е. имеет место перемена знака. Кривые для энергии  $E'$  (16) имеют вид изображенный на рис. 2. Мы видим, что энергия  $2E_0 + C + A$  имеет при некотором значении  $R = R_0$  минимум, поэтому симметричное решение  $\Psi_0^{(1)}$  соответствует устойчивой молекуле; энергия  $2E_0 + C - A$  монотонно возрастает с уменьшением  $R$ , поэтому антисимметричное решение  $\Psi_0^{(2)}$  дает неустойчивую комбинацию двух водородных атомов. На рис. 2 приведена также кривая квазиклассической электростатической энергии  $C$ , которая обладает минимумом, но значительно меньшим, чем энергия  $A$  и опытная кривая. Несмотря на не совсем удовлетворительное количественное совпадение, качественно теория безусловно правильна.

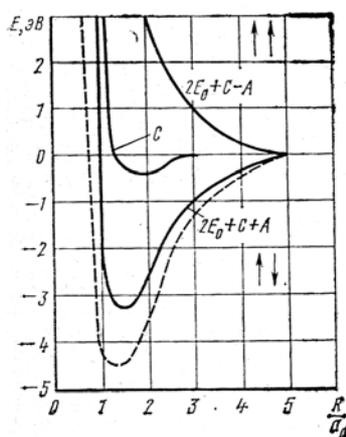


Рисунок 2 – Энергия взаимодействия двух атомов водорода.

Тот факт, что  $|\alpha|^2 = |\beta|^2$ , показывает, что каждый из электронов в среднем находится одинаковое время у ядра  $a$  и у ядра  $b$ . При этом, как следует из общих положений квантовой механики, период электронного обмена  $\tau = \hbar/|A|$ . Для водорода  $|A| \sim 10^{-12}$  эрг, поэтому  $\tau \sim 10^{-15}$  с. Следовательно, электроны в молекуле нельзя рассматривать как привязанные к какому-то одному из ядер.

Выясним теперь, какова в нашей задаче роль спина электрона. В одном атоме наличие спина отражается лишь на сравнительно небольших энергетических эффектах (тонкая структура спектральных линий). В много электронных задачах, наоборот, роль спина велика уже для самих существенных эффектов. Как указывалось, слагающая электронного спина в каком ни будь направлении может принимать лишь два значения  $\pm \hbar/2$ . В молекуле водорода возможны четыре случая взаимной ориентации спинов:  $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ . Если через  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  обозначить спиновые координаты электронов 1 и 2, то волновая функция молекулы, кроме зависимости от декартовых координат электронов, будет зависеть и от  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Если не учитывать магнитных сил между магнитными моментами спинов и орбит, то полная волновая функция равна произведению найденной выше декартовой части на спиновую

$$\Psi = \Psi_0(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)\psi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (19)$$

По аналогии с п.1, четырем вышеприведенным распределениям спинов соответствуют волновые функции

$$\begin{aligned} &\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{1/2}(\sigma_2) \\ &\psi_{-1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) \\ &\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) \\ &\psi_{-1/2}(\sigma_1)\psi_{1/2}(\sigma_2) \end{aligned}$$

Если полный спин системы обозначить через  $\sigma$ , то соответственно этим четырем состояниям получим:  $\sigma = 1, \sigma = -1, \sigma = 0$  и  $\sigma = 0$ . В двух последних случаях имеет место вырождение по отношению к спиновым координатам, поэтому общим решением в этом случае ( $\sigma = 0$ ) являются функции

$$\begin{aligned} &\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) - \psi_{1/2}(\sigma_2)\psi_{-1/2}(\sigma_1) \\ &\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) + \psi_{1/2}(\sigma_2)\psi_{-1/2}(\sigma_1) \quad (20) \\ &\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{1/2}(\sigma_2) \\ &\psi_{-1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) \end{aligned}$$

Первая из этих функций антисимметричная, а три остальные – симметричны. Казалось бы, что перемножение (18) и (20) даст нам восемь полных волновых функций (19). Однако, здесь надо принять во внимание принцип Паули, который в своей общей формулировке гласит: *в системе из любого числа электронов осуществляются лишь те состояния, волновые функции которых антисимметричны относительно перестановки всех четырех координат любой пары электронов*. Поэтому из возможных восьми функций (19) остаются лишь четыре

$$\Psi_1 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot [\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) - \psi_{-1/2}(\sigma_1)\psi_{1/2}(\sigma_2)];$$

$$E^{(1)} = 2E_0 + C + A; \quad (\sigma = 0);$$

$$\Psi_2 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot [\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2) + \psi_{-1/2}(\sigma_1)\psi_{1/2}(\sigma_2)];$$

$$(\sigma = 0);$$

(21)

$$\Psi_3 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\psi_{1/2}(\sigma_1)\psi_{1/2}(\sigma_2);$$

$$(\sigma = +1);$$

$$\Psi_4 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\psi_{-1/2}(\sigma_1)\psi_{-1/2}(\sigma_2);$$

$$E^{(2)} = 2E_0 + C - A; \quad (\sigma = -1).$$

В наини́зшем энергетическом состоянии  $\Psi_1$  молекула водорода магнитно нейтральна ( $\sigma = 0$ , диамагнитная молекула). В трех возбужденных состояниях (триплет) молекула может обладать намагниченностью  $\sigma = \pm 1$ .

Согласно Дираку, найденные в (21) энергетические уровни молекулы можно математически представить в ином виде, используя «векторную» модель. Введем операторы (векторы) электронных спинов  $\vec{\sigma}_1$  и  $\vec{\sigma}_2$  (в единицах  $\hbar$ ). Собственные значения квадратов этих векторов равны, соответственно,  $\sigma_1(\sigma_1 + 1) = 1/2(1/2 + 1) = 3/4$  и  $\sigma_2(\sigma_2 + 1) = 3/4$ . Поэтому для собственного значения квадрата результирующего спина молекулы  $(\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)^2 = \vec{\sigma}_1^2 + \vec{\sigma}_2^2 + 2\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2$  имеем  $3/4 + 3/4 + (2\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2)_{\text{соб.знач.}} = \sigma(\sigma + 1)$ , где  $\sigma$  – собственное значение результирующего спина, равное нулю или единице. Таким образом, собственное значение скалярного произведения  $\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2$  равно

$$-\frac{3}{4}, \text{ если } \sigma = 0$$

$$\frac{1}{4}, \text{ если } \sigma = 1$$

С другой стороны, мы нашли, что собственные значения оператора энергии электростатического взаимодействия  $V$  молекулы  $\text{H}_2$  равны  $C + A$  при  $\sigma = 0$  и  $C - A$  при  $\sigma = 1$ . Легко видно, что оператор

$$V - C + \frac{1}{2}A + 2A\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2$$

имеет всегда собственные значения, равные нулю (независимо от представления), поэтому имеет место равенство (операторное или матричное)

$$V = C - \frac{1}{2}A - 2A\bar{\sigma}_1\bar{\sigma}_2 \quad (22)$$

Уравнение (22) показывает, что два электрона в молекуле характеризуется сильной связью между их спинами. Эта связь с точностью до аддитивной постоянной  $C - \frac{1}{2}A$  пропорциональна скалярному произведению векторов (операторов) электронных спинов  $\bar{\sigma}_1\bar{\sigma}_2$ . По форме это аналогично дипольному магнитному взаимодействию двух электронных магнитных моментов  $\vec{\mu}_1$  и  $\vec{\mu}_2$ , точнее – части этого взаимодействия, которое имеет вид  $\alpha\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2 - \beta(\vec{\mu}_1\vec{r})(\vec{\mu}_2\vec{r})$  ( $\vec{r}$  – расстояние между магнетиками). Однако, это лишь формальная аналогия, ибо множитель  $A$  – обменный интеграл электростатического, а не магнитного происхождения и превышает фактор  $\alpha$  в первом члене дипольного взаимодействия приблизительно в 1000 раз.

Мы пришли к весьма существенному выводу, что в то время как в классической теории энергия кулоновского взаимодействия системы электронов со спинами не могла быть связана с полной намагниченностью системы, в квантовой механике такая связь есть. Как показывает пример с молекулой водорода, наряду с «квазиклассическим» электростатическим отталкиванием, появляется еще добавочная электростатическая энергия, связанная с явлением обмена, не имеющим классического аналога, существование которого обусловлено неразличимостью электронов и связано с принципом Паули. Благодаря явлению обмена, энергия системы, обусловленная электростатическим взаимодействием, приобретает добавочную зависимость от значения полной намагниченности. Как раз в этой зависимости Френкель и Гайзенберг предложили искать причину явления ферромагнетизма.

Полученные выводы легли в основу квантовой теории самопроизвольной намагниченности. При решении этой задачи Френкель и Гайзенберг определяли энергию системы, состоящей из  $N$  водородоподобных атомов, электроны в которых находятся в  $s$  – состояниях. Общий ход решения был таким же, как и при рассмотрении молекулы водорода. Вначале анализировалась система изолированных атомов, каждый из которых обладает энергией  $E_0$ . Затем учитывалось взаимодействие всех частиц между собой. Строгий учет этого взаимодействия представляет большие математические трудности. Поэтому Френкель и Гайзенберг приняли ряд допущений, главное из которых состояло в том, что отбрасывались все виды взаимодействий, кроме электростатического.

Полная энергия, как и в случае молекулы водорода, была представлена в виде суммы трех составляющих: энергии изолированных атомов  $NE_0$ , энергии обычного

электростатического взаимодействия электронов и ионов  $C$  и обменной энергии  $E_{exc}$ . Далее было получено выражение для интеграла обменной энергии  $A_{ij}$  между атомами  $i$  и  $j$  и проведено суммирование для определения полной обменной энергии  $E_{exc}$  системы, которая может быть представлена в следующем виде

$$E_{exc} = -2 \sum_{ij} A_{ij} \sigma^2 \cos \varphi_{ij} \quad (23)$$

где  $\varphi_{ij}$  – угол между направлениями векторов спиновых моментов.

Учитывая, что  $A_{ij}$  быстро убывает по мере увеличения расстояния между атомами, при суммировании можно ограничиться только ближайшими соседями и представить  $E_{exc}$  несколько иначе. Для системы, содержащей  $N$  атомов, каждый из которых имеет  $z$  ближайших соседей, при условии параллельного расположения всех спинов ( $y=1$ ) величина  $E_{exc} = -NzA$ , где  $A = A_{ij}$  для ближайших соседей. Если не все спины параллельны, то вероятность того, что направление спина для данного атома совпадет с выбранным направлением, приблизительно равна  $y$ , а вероятность того, что это будет иметь место для двух соседних атомов, пропорциональна  $y^2$ . Следовательно, можно написать, что

$$E_{exc} = -Ny^2zA \quad (24)$$

Из (24) следует, что если интеграл  $A$  для соседних атомов положителен, то минимум обменной энергии получится при  $y = \pm 1$ , т.е. при намагниченном до насыщения состоянии вещества. Следовательно, постулированное Вейссом положение об энергетической выгодности самопроизвольного намагничивания Френкелем и Гайзенбергом было доказано путем расчета.

Итак, положительное значение интеграла обменной энергии является необходимым требованием для появления самопроизвольной намагниченности. Это требование можно свести к следующим двум условиям (критериям ферромагнетизма):

- 1) должна существовать незаполненная оболочка с большим орбитальным числом  $l$  ( $d$  или  $f$ );
- 2) радиус этих оболочек должен быть мал по сравнению с расстоянием между ядрами в решетке.

Первому условию отвечают все элементы переходного ряда; второе лучше всего выполняется для ферромагнетиков – железа, никеля, кобальта и гадолиния.



Рисунок 3 – Зависимость интеграла обменной энергии  $A$  от отношения межа томного расстояния к радиусу незаполненной оболочки.