

Московский физико-технический институт  
Кафедра общей физики

Лекция 13

МАГНЕТИЗМ 1. СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МАГНЕТИКОВ

заметки к лекции по общей физике

В.Н.Глазков

2018

Основные сведения могут быть также найдены в книге Ч.Киттеля [1] (главы 15-17). Некоторые разделы написаны на основе современной научной литературы. Разделы, являющиеся дополнительными к лекционному курсу отмечены символом (†).

## Оглавление

Исследование магнитных систем.....	6
Предмет физики магнитных явлений.....	6
Экспериментальные методы исследования.....	6
«Шкала» магнитных полей современной экспериментальной физики.....	7
Парамагнетизм и диамагнетизм атомов и молекул.....	12
Парамагнетизм свободных атомов. Парамагнитная восприимчивость. Закон Кюри.....	12
Диамагнетизм.....	13
Парамагнетизм ван Флека†.....	14
Магнитный порядок в диэлектрических кристаллах.....	15
Виды магнитного упорядочения в кристаллах. Изменение симметрии при магнитном упорядочении.....	15
Замораживание орбитального момента в кристаллах.....	17
Обменное взаимодействие между магнитными ионами.....	19
Гейзенберговский гамильтониан.....	19
Косвенное обменное взаимодействие. †.....	20
Классический предел.....	21
Модель Изинга и XY-модель спин-спинового взаимодействия.....	22
Проблема основного состояния антиферромагнетика в квантовой теории. †.....	23
Высокотемпературное разложение для магнитной восприимчивости. †.....	23
Модель молекулярного поля.....	26
Магнетик выше температуры упорядочения. Закон Кюри-Вейса.....	26
Ферромагнетик ниже температуры Кюри.....	28
Необычные виды магнитного порядка и разупорядоченные магнитные состояния. †.....	30
Неколлинеарные антиферромагнетики.....	30
Антиферромагнетики со спиральным упорядочением.....	31
Магнетики с геометрической фрустрацией обменного взаимодействия.....	32
Двумерная модель Изинга.....	35
«Спиновый лёд».....	38

## Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела, 1978
- 2: C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, "Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances", *Physical Review* 83, 333 (1951)
- 3: В.Н.Глазков, Методы изучения структуры и колебаний кристаллов, 2016
- 4: NMFL, 32T Team, 32 Tesla All-Superconducting Magnet, 2017,  
<https://nationalmaglab.org/magnet-development/magnet-science-technology/magnet-projects/32-tesla-scm>
- 5: NHFML, National High Magnetic Field Laboratory Homepage, 2017, <https://nationalmaglab.org>
- 6: LNCMI-Grenoble, Laboratoire Nationale des Champs Magnetique Intense, 2017, <http://lncmi-grenoble.cnrs.fr>
- 7: HMF-Osaka, Center for Advanced High Magnetic Field Studies, 2017,  
[http://www.ahmf.sci.osaka-u.ac.jp/index\\_e.html](http://www.ahmf.sci.osaka-u.ac.jp/index_e.html)
- 8: M. Hagiwara, T. Kida, K. Taniguchi, K. Kindo, "Present Status and Future Plan at High Magnetic Field Laboratory in Osaka University", *Journal of Low Temperature Physics* 170, 531 (2013)
- 9: ВНИИЭФ, ВНИИЭФ-Электрофизика, 2017,  
<http://vniief.ru/wps/wcm/connect/vniief/site/researchdirections/Research/electrophysics/>
- 10: Кудасов Ю.Б., Волков А.Г., Повзнер А.А., Баянкин П.В., Быков А.И., Гук В.Г., Долотенко М.И., Колокольчиков Н.П., Крюк В.В., Монахов М.П., Маркевцев И.М., Платонов В.В., Селемир В.Д., Таценко О.М., Филиппов А.В., "Переход полупроводник-металл в FeSi в сильном магнитном поле", *ЖЭТФ* 116, 1770 (1999)
- 11: Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред, 1992
- 12: В.Я.Френкель, "К истории эффекта Эйнштейна -де Гааза", *Успехи физических наук* 128, 545 (1979)
- 13: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теоретическая физика, том.3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория.,
- 14: С.А.Альтшулер и Б.М.Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, 1972
- 15: P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction", *Physical Review* 79, 350 (1950)
- 16: E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, and M. Jarrell (eds.), *Correlated Electrons: From Models to Materials*, , <http://www.cond-mat.de/events/correl12/manuscripts/koch.pdf>
- 17: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теоретическая физика. Статистическая физика т.5,
- 18: J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless, "Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems", *J.Phys.C: Solid State Phys.* 6, 1181 (1973)
- 19: L.J de Jong and A.R.Miedema, "Experiments on simple magnetic model systems", *Advances in Physics* 50, 247 (2001)
- 20: Andre Lohmann, Heinz-Jurgen Schmidt, Johannes Richter, "10th order high-temperature expansion for spin systems: Susceptibility and specific heat for spin-s Heisenberg models with arbitrary exchange patterns", arXiv: 1309.0940 (2013)
- 21: V.N.Glazkov, A.M.Farutin, V.Tsurkan, H.-A.Krug von Nidda, A.Loidl, "Evidence for orthorhombic distortion in the ordered state of ZnCr2O4: A magnetic resonance study", *Physical Review B* 79, 024431 (2009)
- 22: Д.Маттис, Теория магнетизма,
- 23: Hugo Keller and Ilija M.Savic, "Moessbauer studies of the static and dynamic critical behavior of the layered antiferromagnets RbFeF4 and KFeF4", *Physical Review B* 28, 2638 (1983)
- 24: А.Пятаков, "Спиновый лёд: фрустрированное царство.", *Бюллетень МАГО* 13 (2012)
- 25: Linus Pauling, "The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement", *J. Am. Chem. Soc* 57, 2680 (1935)

26: C.Castelno, R.Moessner, S.L.Sondhi, "Magnetic monopoles in spin ice", Nature 451, 42 (2008)

# Исследование магнитных систем

## ***Предмет физики магнитных явлений***

Магнетизм, физика магнитных явлений, является областью физики с большой историей и продолжает активно развиваться. Мы ограничимся рассмотрением магнитных диэлектриков, магнитные свойства которых связаны с локализованными на ионах магнитными моментами и с взаимодействием этих моментов. Мы обсудим классификацию магнетиков, простейшие модели для описания формирования магнитного порядка, свойства упорядоченных состояний и возможность их описания на языке квазичастиц, аналогичном языку фононов для описания упругих колебаний.

Интерес к физике магнитных явлений связан с тем, что взаимодействия между локальными магнитными моментами ионов имеют различную природу и могут иметь энергетические масштабы от долей градуса до сотен градусов, могут из-за особенностей кристаллической структуры сильно отличаться между магнитными ионами, соседствующими в различных направлениях, могут быть сильно анизотропны. Это может приводить не только к формированию привычных ферро- или антиферромагнитных состояний, но и к формированию экзотических магнитных структур, а спектры возбуждений (спиновых волн или магнонов для обычных антиферро- и ферромагнетиков) в таких системах также могут быть достаточно необычными.

При этом иногда возникает формальная эквивалентность между магнитными системами и фундаментальными физическими задачами: некоторые виды упорядочения могут описываться как бозе-эйнштейновская конденсация некоторых квазичастиц, задача об одномерной спиновой системе оказывается эквивалентна одномерной системе взаимодействующих фермионов (жидкости Латтинжера), в некоторых магнитных системах (квазиодномерные магнетики) взаимодействие возбуждений друг с другом растёт с расстоянием, демонстрируя свойства «конфайнмента». Всё это позволяет проверять различные теоретические модели на практике и обнаруживать новые явления. К сожалению, эти интересные вопросы выходят за рамки краткого курса и интересующимся можно предложить обратиться к специализированной литературе.

## ***Экспериментальные методы исследования***

Таким образом, предметом нашего обсуждения будут: фазовые переходы в разнообразные упорядоченные состояния, определение структуры этих упорядоченных состояний, изменение свойств под действием внешних воздействий (для магнетиков это, в первую очередь, приложенное магнитное поле), квазичастицы в магнетиках. Перечислим вкратце, какими экспериментальными методами можно пользоваться для определения этих свойств.

Факт фазового перехода часто можно установить по рутинным измерениям теплоёмкости и намагничённости: в точке фазового перехода второго рода теплоёмкость часто демонстрирует особенность, а изменение магнитной структуры магнетика при возникновении или изменении магнитного порядка отражается на зависимости намагничённости исследуемого образца от магнитного поля или температуры. Для этих измерений в современных лабораториях часто используются обсуждавшиеся в нашем курсе методы релаксационного измерения теплоёмкости и СКВИД-магнетометры.

При наступлении какого-либо вида магнитного порядка в системе — то есть, если локальная намагничённость атомов выстраивается каким-то регулярным образом — изменяется пространственная периодичность кристалла. Это приводит к тому, что, например, изменяется

картина дифракции нейтронов на образце [2].

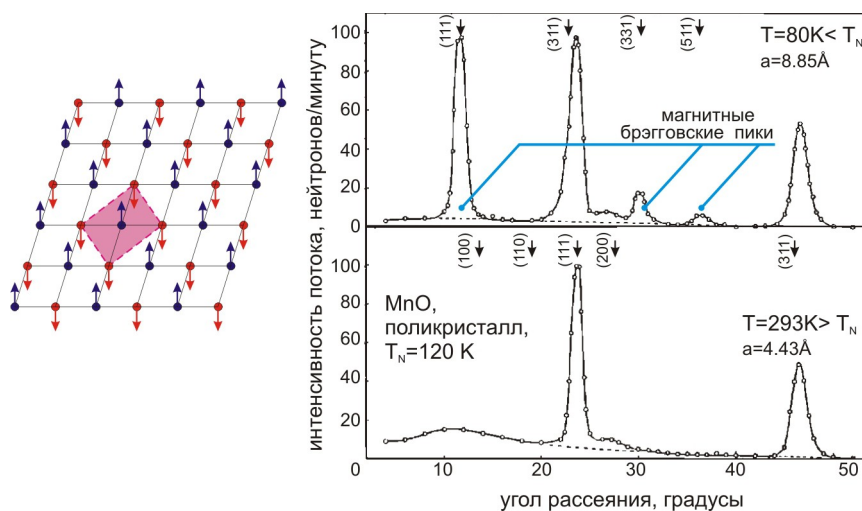


Рисунок 1: Слева: схема возникновения антиферромагнитного порядка на квадратной решётке. Цветом выделена примитивная ячейка магнитной структуры. Справа: изменение картины дифракции нейтронов на порошке антиферромагнетика MnO. На основе рисунка из работы [2].

Изменение картины дифракционных пиков при магнитном рассеянии нейтронов позволяет восстановить структуру расположения упорядоченных локальных магнитных моментов, их величину. Применение методики неупругого рассеяния нейтронов (см. методическое пособие [3]) позволяет определить спектры элементарных возбуждений магнетика.

Информацию о возбуждениях магнетика можно также получить методами комбинационного рассеяния света, магнитного резонанса. Информацию о локальных полях на магнитных ионах (фактически, о величине параметра порядка упорядоченной фазы) можно получить методами ЯМР, мессбауэровской спектроскопии.

Наконец, есть богатые экспериментальные возможности изучать поведение магнитных систем при различных условиях: температурах от милikelьвин до тысяч кельвин, высоких давлениях, в сильных магнитных полях.

## **«Шкала» магнитных полей современной экспериментальной физики**

Отклик магнетиков а внешнее магнитное поле является часто очень информативным. Поэтому в применении к изучению магнетиков используется весь «арсенал» доступных экспериментаторам лабораторных магнитных полей. Приведём здесь для информации характерные величины доступных в разных экспериментальных методиках магнитных полей.

Напомним, что магнитное поле Земли составляет около 1 Гс (или  $10^{-4} T_l$ ). Магнитное поле в солнечном пятне составляет около 5 кГс. Для того, чтобы зеэмановская энергия электрона в атоме стала порядка разности энергий между электронными уровнями энергии, необходимо поле порядка  $10^8$  Гс (в таком поле разрушится диктуемая правилами Хунда иерархия заполнения атомных термов). В некоторых типах нейтронных звёзд (магнетары) ожидается наличие магнитных полей до  $10^{14}$  Гс. Сравним эту «линейку» природных магнитных полей с возможностями, доступными современному экспериментатору.

Поля до 1.5...2 Тл в лабораториях можно получить при помощи водоохлаждаемого резистивного магнита (рисунок 3). Такой магнит потребляет мощность порядка 10 кВт и весит около тонны. Такой магнит использует сердечник из материала с высокой магнитной проницаемостью, что позволяет легко усилить поле в зазоре между полюсами магнита. Максимальное поле такого магнита (около 2 Тл) ограничено насыщением материала сердечника: выигрыш в «усилении» поля пропадает, когда сердечник полностью намагничивается.



Рисунок 3 Резистивный водоохлаждаемый магнит на поле до 1.5 Тл в составе ЭПР спектрометра Bruker. С сайта [bruker.com](http://bruker.com)



Рисунок 2: Сверхпроводящий соленоид на поле 8Тл. Фото автора.

Более высокие поля получают при помощи сверхпроводящих соленоидов. Если задача не требует высокой однородности поля или большого диаметра области, в которой поле создаётся, то такой соленоид может быть довольно компактным. Преимуществом сверхпроводящего соленоида является отсутствие потерь, часто их используют в короткозамкнутом режиме (после введения тока в соленоид соленоид закорачивается и поддерживает ток неограниченно долго). Однако так как технологичные металлические сверхпроводники требуют температур жидкого гелия, такие соленоиды требуют специального криогенного оборудования.

Сверхпроводящие соленоиды изготавливают из сверхпроводников II рода с как можно более высоким вторым критическим полем и сильным пиннингом вихрей. Такие сверхпроводники сохраняют нулевое сопротивление и в смешанном состоянии в полях  $H_{c1} < H < H_{c2}$ . Однако, второе критическое поле в металлических сверхпроводниках не превышает примерно 20 Тл, что накладывает фундаментальное ограничение сверху на доступные в сверхпроводящих магнитах постоянные магнитные поля. Практически, соленоиды с не слишком высокими требованиями к однородности поля на поля до 10 Тл могут быть изготовлены самостоятельно из коммерчески доступного сверхпроводящего провода (рисунок 2). Соленоиды на поле 12-14 Тл разной геометрии изготавливаются коммерчески. Рекордные сверхпроводящие соленоиды позволяют достичь поля 22 Тл. В широко распространённых ЯМР томографах используются сверхпроводящие магниты, создающие



поле 3 Тл. Сверхпроводящие магниты разных типов активно используются в современных ускорителях частиц, включая Большой адронный коллайдер.

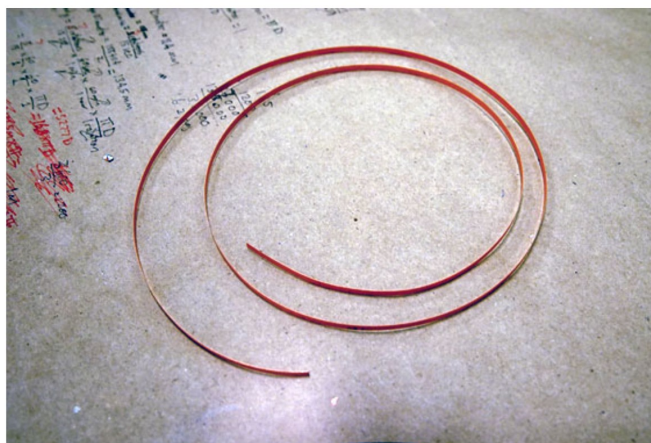
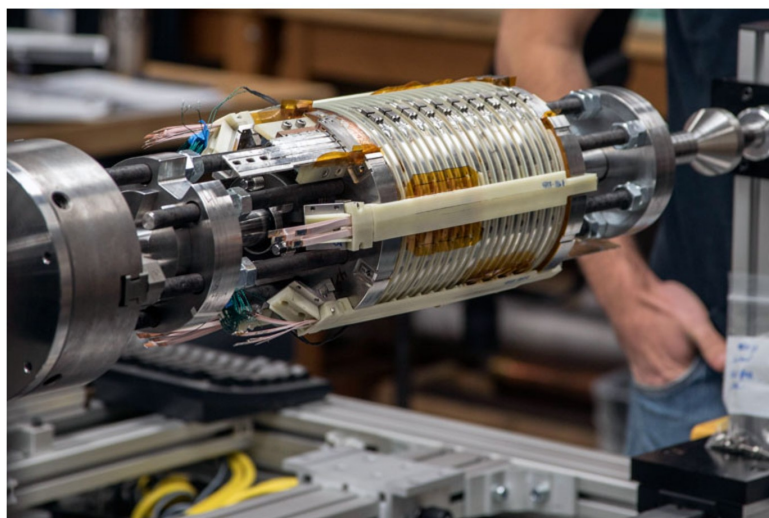
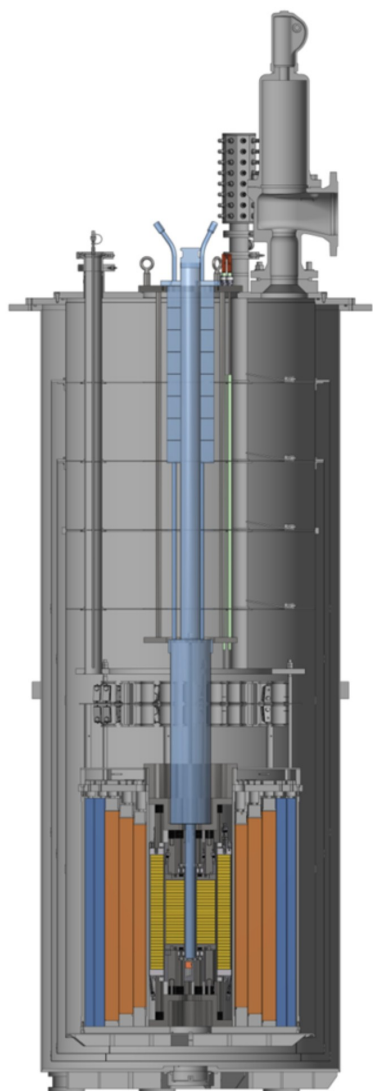


Рисунок 4: Рекордный сверхпроводящий соленоид на 32 Тл (достигнутое на 2016 год поле 27 Тл) в Национальной лаборатории высоких магнитных полей в Талахаси (Флорида, США). Слева: схема криостата с композитным соленоидом. Справа сверху: ВТСП катушка. Справа внизу: фрагмент ВТСП ленты. С сайта [4].

Этот рекорд поля в сверхпроводящем соленоиде был существенно превышен в Национальной лаборатории высоких магнитных полей в Талахаси (Флорида, США) [4]. Там запущен проект комбинированного сверхпроводящего магнита на поле 32 Тл, на котором в 2016 году было достигнуто промежуточное поле 27 Тл. Этот магнит (рисунок 4) состоит из магнита на 15 Тл из «обычных» сверхпроводящих сплавов NbTi и Nb<sub>3</sub>Sn, а в сердцевине магнита находится дополнительный соленоид изготовленный из высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. ВТСП имеет большее критическое поле, поэтому внутри ВТСП-катушки можно создать поле, превышающее второе критическое для «обычного» сверхпроводника. При этом вне катушки рассеянное поле мало (в пределах длинного соленоида оно вообще отсутствует), что позволяет не разрушать сверхпроводимость во внешних катушках. В сборе вся конструкция весит более 2 тонн.

Высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние обуславливает высокие критические поля, однако ВТСП не являются технологичными металлами — это

керамические материалы. Для изготовления сверхпроводящего «провода» керамическое покрытие наносят на металлическую ленту. Современные технологии позволяют получать ленту с непрерывным покрытием длиной до 10 км.

Дальнейшее повышение поля при помощи сверхпроводящих соленоидов невозможно (во всяком случае до появления новых материалов с существенно большими критическими полями) и используются комбинированные магниты: сверхпроводящий соленоид комбинируется с водоохлаждаемым резистивным соленоидом. Эта технология позволяет получать стационарные поля до примерно 40 Тл, однако потребляемая электрическая мощность в таком магните измеряется десятками мегаватт. Это специализированные установки, расположенные обычно в лабораториях высоких магнитных полей. Такие лаборатории являются часто международными научными центрами, лидирующие лаборатории расположены в Талахаси (Флорида, США) [5], Гренобле (Франция) [6], Осаке (Япония) [7].

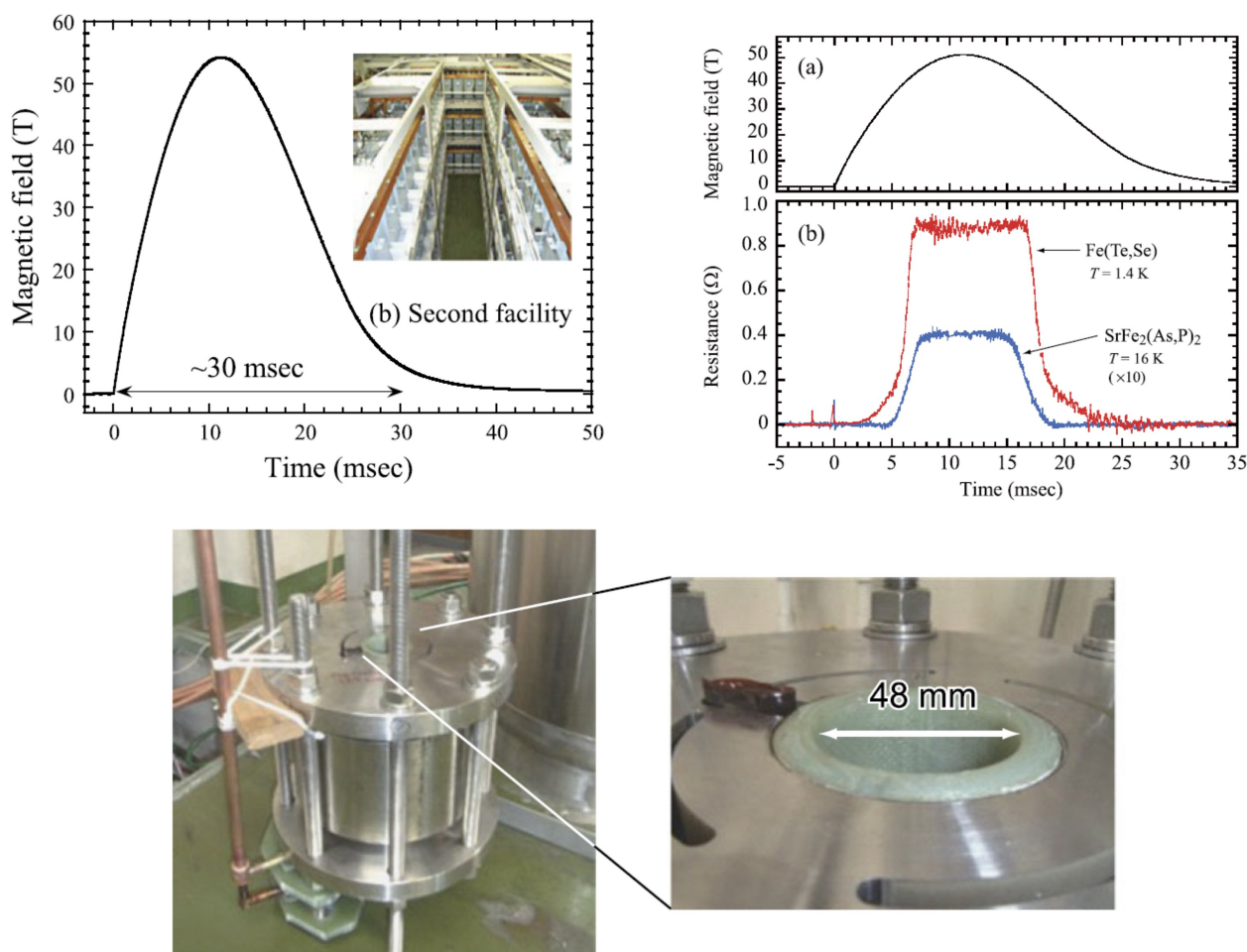


Рисунок 5 Получение импульсных магнитных полей в лаборатории высоких магнитных полей Университета Осаки. Слева сверху: профиль импульса поля и вид конденсаторной батареи (запасенная энергия 2 МДж). Внизу: вид на катушку для получения высокого магнитного поля. Справа сверху: импульс поля и зависимость от времени сопротивления двух сверхпроводящих соединений на основе железа (сопротивление возникает выше поля разрушения сверхпроводимости). Из статьи [8].

Создание стационарных магнитных полей выше 40 Тл оказывается экономически нецелесообразным: потери энергии растут квадратично с полем. Поля до примерно 100 Тл получают импульсными методами: в катушку кратковременно вводят большой ток (например, разряжая батарею конденсаторов) (рисунок 5) [8].

Рекордные магнитные поля до 1000 Тл<sup>1</sup> получают также импульсно в Сарове методом взрывного сжатия проводящего контура [9]. Индукционные токи стремятся сохранить поток через контур  $\Phi = BS = const$ , поэтому при уменьшении сечения контура индукция в контуре резко возрастает. Для быстрого сжатия используется взрывчатое вещество, время эксперимента ограничено временем распространения ударной волны до места расположения образца и окружающих его датчиков [10]. Отметим, что такое взрывное сжатие необходимо не только для того, чтобы при быстром сжатии сверхпроводящего контура можно было пренебречь потерями, но и для того, чтобы преодолеть давление магнитного поля: плотность энергии магнитного поля  $\frac{H^2}{8\pi}$  определяет давление, с которым магнитное поле давит на «стенки» создающего его соленоида: в поле 100 Тл (10<sup>6</sup> Гс) это составляет порядка 50,000 атмосфер.

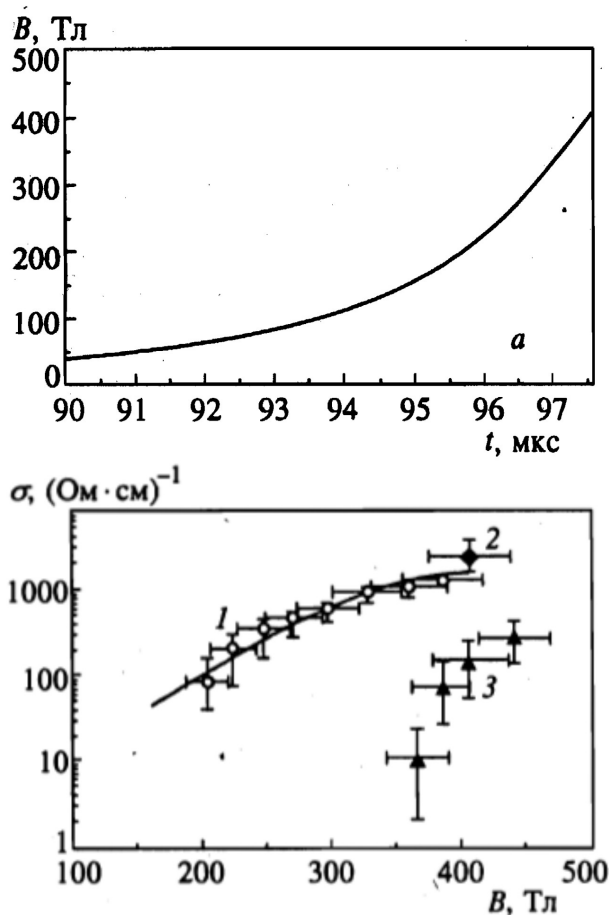


Рисунок 6 Слева: экспериментальная установка по получению сверхсильного магнитного поля до эксперимента. С сайта [9]. Справа: профиль магнитного поля в импульсе на финальной стадии импульса и пример измеренных на двух образцах кривых магнитосопротивления в сверхвысоких полях. Из статьи [10].

<sup>1</sup> Абсолютным рекордом является достижение поля 2800 Тл (28 МГс) в объеме 2 см<sup>3</sup>, эксперимент требовал примерно 140 кг взрывчатого вещества [9].

## Парамагнетизм и диамагнетизм атомов и молекул.

Рассмотрим сначала свойства изолированных атомов и молекул в магнитном поле.

### Парамагнетизм свободных атомов. Парамагнитная восприимчивость. Закон Кюри.

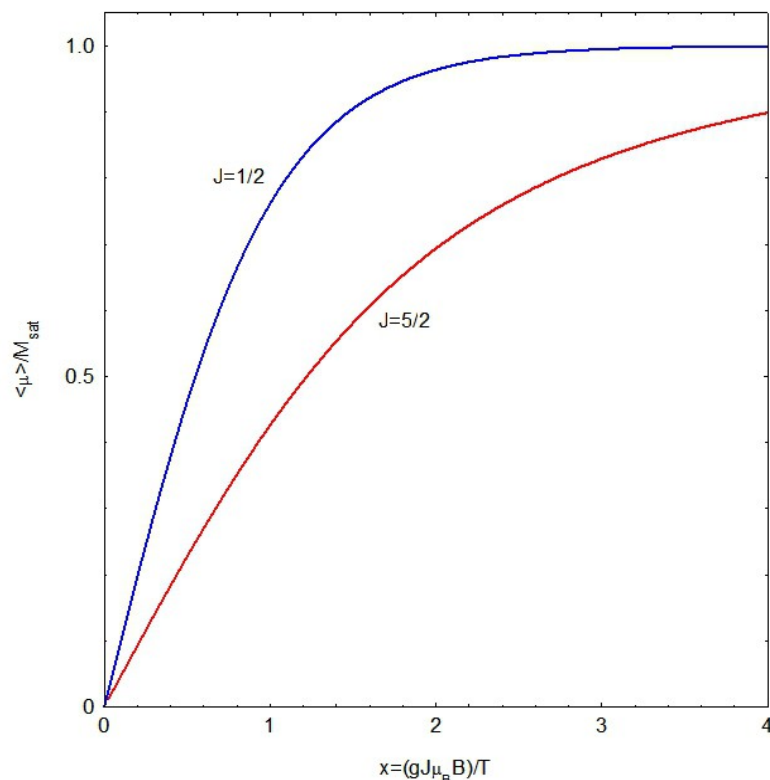


Рисунок 7: Зависимость намагниченности парамагнетика от параметра  $x = (g J \mu_B B) / T$  для двух значений полного момента  $J=1/2$  и  $J=5/2$ .

В качестве простейшей модели рассмотрим систему невзаимодействующих атомов с ненулевым полным моментом  $J$ .

Как известно, в магнитном поле будет снято вырождение по проекции полного момента:

$$\hat{H} = g \mu_B B \hat{J}^z = -B \hat{\mu}^z,$$

где  $B$  — величина индукции магнитного поля, направление поля является осью квантования, а  $g$  — фактор Ланде ( $g$ -фактор). Выбор знака перед  $g$ -фактором является во многих случаях вопросом договоренности, выбранный выше знак соответствует отрицательному гиромангнитному отношению для электрона (проекция полного момента и магнитного момента на ось квантования противоположно направлены).

Проекция намагниченности иона в состоянии с проекцией момента  $J^z$  равна  $-g \mu_B J^z$ . Средняя намагниченность при температуре  $T$  находится усреднением с больцмановскими факторами<sup>2</sup>:

<sup>2</sup> Постоянную Больцмана для компактности записи полагаем равной единице (температура измеряется в единицах энергии), в важных конечных формулах мы её вернём для совместимости ответов с литературой.

$$\langle \mu \rangle = \frac{\sum_{m=-J}^J (-g \mu_B m) e^{-g \mu_B B m / T}}{\sum_{m=-J}^J e^{-g \mu_B B m / T}} .$$

В простейшем случае  $J=1/2$  получаем  $\langle \mu \rangle = \frac{1}{2} g \mu_B \text{th} \left( \frac{g \mu_B B}{2T} \right)$  .

В общем случае  $\langle \mu \rangle = g J \mu_B B_J(x)$  , где  $x = (g J \mu_B B) / T$  , а функция Бриллюэна  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x}{2J}$  .

В больших полях  $g J \mu_B B \gg T$   $B_J(x) \rightarrow 1$  и намагниченность стремится к насыщению  $M_{sat} = g J \mu_B$  . Это соответствует тому, что спин полностью поляризован вдоль поля. Для оценки отметим, что  $\frac{\mu_B \times 1 \text{Тл}}{k_B} = 0.6717 \text{К}$  . То есть в поле 1 Тл насыщение начинает сказываться при температурах  $\sim 1 \text{К}$ . Примеры зависимостей парамагнитной намагниченности показаны на рисунке 7.

В малых полях  $g J \mu_B B \ll T$  намагниченность линейна по приложенному полю, что позволяет вычислить восприимчивость  $\chi = \frac{\langle \mu \rangle}{B}$  , которая в расчёте на атом равна

$$\chi = \frac{J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} , \text{ а на моль: } \chi_{\text{мол}} = \frac{N_A J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \approx \frac{J(J+1) g^2}{3 T} \times 0.375 \text{ ед. СГС} \cdot \text{К} .$$

Этот результат называют законом Кюри для парамагнетика, а постоянную  $C$  — константой Кюри.

## Диамagnetизм

На классическом уровне, движение электронов по орбитам атома можно интерпретировать как контуры с током — а тогда при изменении потока внешнего магнитного поля через такой контур должны возникать индукционные токи, стремящиеся скомпенсировать внешнее поле. Магнитный момент таких токов, очевидно, направлен против внешнего поля, что соответствует диамagnetизму. Такой диамagnetный отклик должен присутствовать независимо от наличия парамагнитного магнетизма атомов. В частности, он должен присутствовать и для немагнитного ( $J=0$ ) атома.

Рассмотрим возникновение диамagnetизма атома более строго. Рассмотрим орбитальное движение электрона в атоме, помещённом во внешнее магнитное поле. Гамильтониан принимает вид:  $\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U(\vec{r}) = \hat{H}_0 + i \mu_B (\vec{\nabla} A + A \vec{\nabla}) + \frac{e^2}{2m c^2} A^2$  .

Для вектор-потенциала поля, направленного вдоль  $Z$ , выбранного в виде  $\vec{A} = \left( -\frac{yB}{2}; \frac{xB}{2}; 0 \right)$  второе слагаемое превращается в  $i \mu_B B \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = B \mu_B \hat{L}^z$  , что описывает орбитальный вклад в парамагнетизм, рассмотренный выше. Третье слагаемое равно  $\frac{e^2}{8m c^2} B^2 (x^2 + y^2)$  , оно сохраняется даже если  $L=0$  . То есть, это слагаемое описывает вклад в энергию атома в магнитном поле, не зависящий от наличия парамагнитного момента. Поправка к энергии атома, связанная с этим эффектом, в первом

порядке теории возмущений:

$$E = \frac{e^2}{8 m c^2} B^2 \langle x^2 + y^2 \rangle ,$$

а для сферически симметричного случая:

$$E = \frac{e^2}{12 m c^2} B^2 \langle r^2 \rangle .$$

Соответствующий диамагнитный момент равен  $\mu = -\frac{\partial E}{\partial B} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6 m c^2} B$ , этот результат называется ланжевеновским диамагнетизмом. Диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры и равна  $\chi_{dia} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6 m c^2}$ .

### **Парамагнетизм ван Флека<sup>†</sup>**

В некоторых случаях при описании экспериментальных результатов оказывается существенен магнитный отклик атомов, у которых в основном состоянии (обозначаемом далее  $|0\rangle$ ) намагниченности нет, то есть  $\langle 0 | \hat{u}^z | 0 \rangle = 0$ .

Пусть у атома имеется возбужденный уровень  $|1\rangle$ , энергия которого  $E_1 - E_0 = \Delta$ , такой, что  $\langle 1 | \hat{u}^z | 0 \rangle \neq 0$ . Для выполнения этого условия необходимо, чтобы в основном состоянии атома полный момент  $J=0$ , но при этом  $L=S \neq 0$ . Тогда в магнитном поле возникнет смешивание волновых функций основного и возбужденного состояний и возникнет поправка к энергии атома во втором порядке теории возмущений:

$$E = -B^2 \frac{|\langle 1 | \hat{u}^z | 0 \rangle|^2}{\Delta} .$$

Знак поправки к энергии соответствует парамагнетизму, эффект не зависит от температуры при  $T \ll \Delta$ . Этот эффект называют парамагнетизмом ван Флека, соответствующая восприимчивость  $\chi_{vF} = 2 \frac{|\langle 1 | \hat{u}^z | 0 \rangle|^2}{\Delta}$ .

## Магнитный порядок в диэлектрических кристаллах.

### **Виды магнитного упорядочения в кристаллах. Изменение симметрии при магнитном упорядочении.**

У некоторых атомов и ионов имеется собственный спиновый и магнитный момент.<sup>3</sup> Мы будем считать, что орбитального момента у ионов нет (применимость этого утверждения будет доказана позже), поэтому в рамках нашего рассмотрения спин и магнитный момент иона являются практически синонимами — эти величины отличаются всего лишь множителем  $\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S}$ .

Если такие атомы регулярно расположены в кристаллической структуре, то при наличии взаимодействия между этими магнитными моментами возможно формирование магнитно-упорядоченных структур, в которых, например, все атомные (локальные) магнитные моменты смотрят в одну сторону или регулярно чередуются. Если же локальные магнитные моменты случайно изменяют своё направление под действием тепловых или квантовых флуктуаций, то мы имеем дело с магнитно-неупорядоченным состоянием. Мы дополнительно сузим класс рассматриваемых явлений и будем рассматривать только упорядоченные состояния в которых у каждого магнитного иона есть ненулевой средний магнитный момент (называемый локальной намагниченностью) и эти средние магнитные моменты формируют регулярную последовательность.<sup>4</sup>

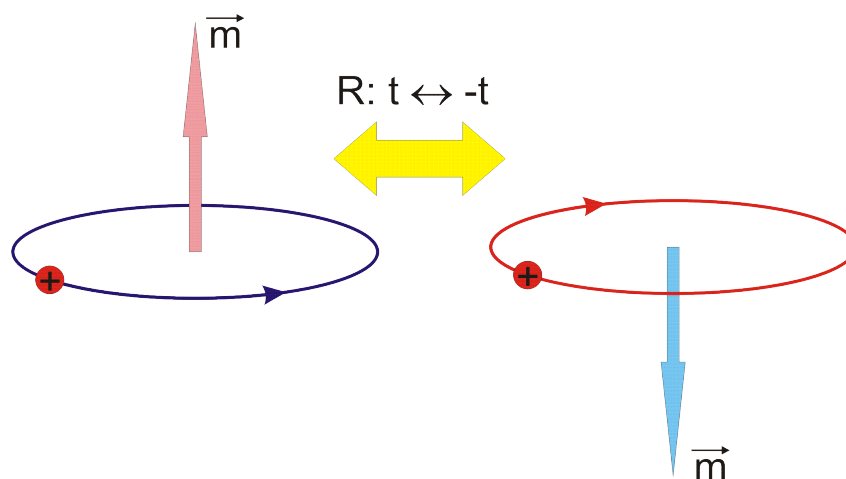


Рисунок 8 Изменение направления магнитного момента витка с током при преобразовании обращения времени.

Переход между магнитно-упорядоченным и неупорядоченным состояниями является в большинстве случаев фазовым переходом второго рода. Симметрия, нарушающаяся в точке перехода — это довольно необычная симметрия по отношению к обращению времени. Если

3 Мы рассматриваем здесь только вклад электронов в полный спиновый момент иона, поэтому этот спиновый момент «составлен» из спинов электронов незаполненных оболочек. Во многих случаях случаев спиновая конфигурация иона формируется благодаря сильным внутриионным взаимодействиям, а взаимодействие между ионами не разрушает эту конфигурацию, будучи более слабым. Поэтому, хотя спин электрона  $S = 1/2$ , спин магнитного иона может быть произвольным ( $1/2$ ,  $1$ ,  $3/2$  и так далее, для редкоземельных ионов известны примеры когда полный момент иона равен  $15/2$ ), мы в дальнейшем говоря о спине магнитного иона подразумеваем именно этот полный спин.

4 Это исключает из рассмотрения сложные формы порядка при которых на всех узлах решётки средние значения спина нулевые  $\langle S_i^\alpha \rangle = 0$ , но есть ненулевые многочастичные корреляторы на разных узлах решётки  $\langle S_i^\alpha S_j^\beta \rangle$ , а также стекольные состояния, когда ненулевые локальные магнитные моменты хаотично ориентированы.

представить себе, что мы изменили направление хода времени  $t \rightarrow -t$  или, что то же самое, мгновенно поменяли направления скоростей у всех частиц на противоположное, то для обычного кристалла ничего не изменится (кристалл формируется за счёт кулоновских сил и квантовых эффектов, не зависящих от направления скорости). Другими словами, кристаллические структуры инвариантны к преобразованию обращения времени. Однако магнитный момент при таком преобразовании меняет направление (тривиально проверяется на примере витка с током, рисунок 8).

Таким образом, при этом преобразовании магнитно-упорядоченная структура перейдёт не в себя, а в структуру, отличающуюся направлениями локальной намагниченности. Появление дополнительного преобразования симметрии приводит к увеличению числа пространственных групп симметрии, в отличие от 230 чисто пространственных кристаллографических групп с учётом магнитной симметрии имеется 1651 магнитная пространственная группа [11]. Параметром порядка при этом фазовом переходе является (в простых случаях, которые мы будем рассматривать) средняя величина намагниченности магнитного иона либо комбинация таких намагниченностей на различных ионах, которая равна нулю в неупорядоченной фазе и плавно увеличивается при пересечении температуры упорядочения. Отметим также, что энергии состояний, отличающихся одновременной инверсией всех локальных намагниченностей (в отсутствие внешнего магнитного поля) будут одинаковы. При фазовом переходе случайно выбирается одно из этих состояний, что является примером спонтанного нарушения симметрии. В достаточно большом образце магнитный порядок зарождается независимо в разных точках образца и этот случайный выбор ориентации локальной намагниченности (ориентации параметра порядка) независим в разных точках. В результате в образце могут возникать домены с разной ориентацией параметра порядка.

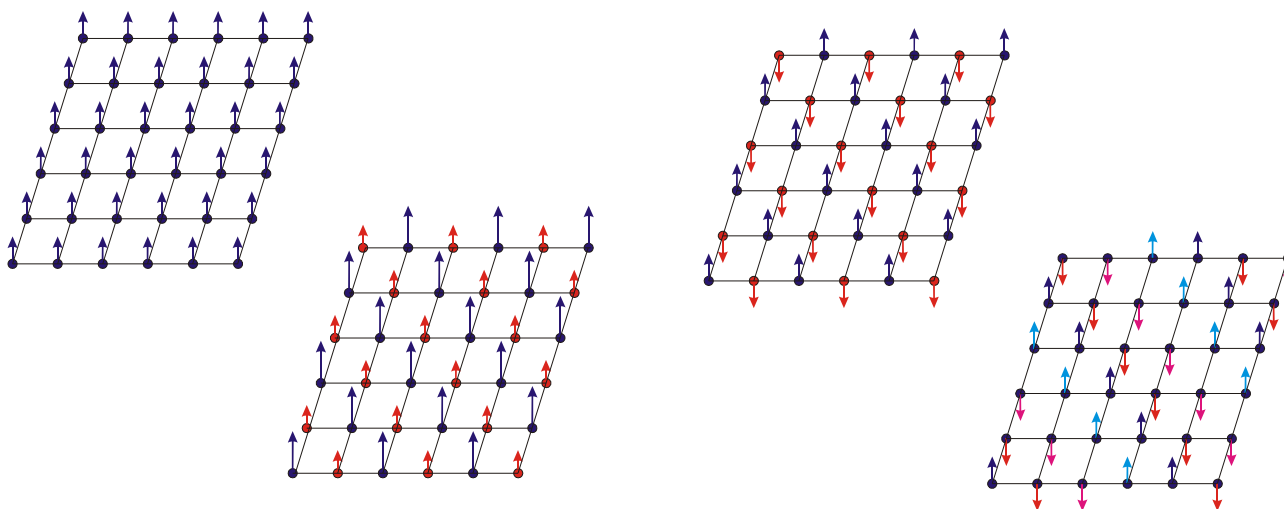


Рисунок 9: Схематическое изображение различных типов упорядочения на двумерной решётке. Цветом выделены элементы одной подрешётки. Слева направо: ферромагнетик, коллинеарный ферримагнетик, коллинеарная антиферромагнитная структура неелевского типа с двумя подрешётками, коллинеарная антиферромагнитная структура типа "два вверх-два вниз" с четырьмя подрешётками.

Основными видами магнитного упорядочения являются следующие:

1. Парамагнетик (неупорядоченный магнетик). Отсутствует средний магнитный момент магнитных ионов и отсутствуют незатухающие корреляции между магнитными моментами на разных узлах.
2. Ферромагнетик. Существует полный магнитный момент у всего кристалла. В случае,



если в кристалле локальные намагниченности в различных позициях различаются по величине или направлению (в кристалле есть несколько *магнитных подрешёток*), то такой ферромагнетик называют ферримагнетиком. Температуру перехода в ферромагнитное состояние называют точкой Кюри или температурой Кюри.

3. Антиферромагнетик. Существует средний магнитный момент у магнитных ионов, магнитные моменты расположены регулярно, но полной намагниченности у кристалла нет. Во многих случаях антиферромагнетик также можно разбить на несколько подрешёток, простейшей моделью является двухподрешёточный антиферромагнетик в котором две подсистемы параллельно упорядоченных магнитных моментов сориентированы антипараллельно и полностью компенсируют полный магнитный момент. Если подрешётки параллельны, то говорят о коллинеарном антиферромагнетике, если подрешётки не параллельны, то говорят о неколлинеарном антиферромагнетике. Температуру перехода в антиферромагнитное состояние называют точкой Нееля или температурой Нееля.

Примеры магнитно-упорядоченных структур показаны на рисунке 9. Обратите внимание, что в структурах, содержащих несколько подрешёток, одновременно с упорядочением изменяется и пространственная периодичность кристалла.

### Замораживание орбитального момента в кристаллах.

Поясним теперь, почему магнитные свойства ионов в кристалле во многих случаях можно рассматривать, как связанные только со спином этого иона.

Для свободных ионов полный магнитный момент складывается из спиновой и орбитальной части, их учёт приводит к тому, что проекции полного механического и полного магнитного момента иона ( $m_J$  и  $\mu_J$ , соответственно) оказываются связаны множителем Ланде:

$$\mu_J = -g \mu_B m_J, \text{ где } g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

Однако эксперимент показывает, что во многих важных случаях (для ионов переходных металлов, таких как медь или железо) магнитные свойства ионов, помещённых в кристаллическую структуру, оказываются практически чисто спиновыми — то есть связанными только со спиновым моментом иона.<sup>5</sup>

Это происходит из-за того, что в кристаллической решётке на ион действуют электрическое поле его соседей (называемое *кристаллическим полем*). Для ионных кристаллов можно считать электронные оболочки ионов не перекрывающимися и рассматривать эффект от наличия заряженного окружения только как эффект создания неоднородного электрического поля. Задача об атоме в электрическом поле (эффекте Штарка) хорошо известна (см. например [13]), известно что во втором порядке теории возмущений возникает квадратичное по электрическому полю изменение энергии уровней и в первом порядке теории возмущений возникает линейное по градиенту напряжённости электрического поля взаимодействие с

полем электрического квадрупольного момента иона ( $\hat{V} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_k} \hat{Q}_{ik}$ , где  $\phi$  -

5 В связи с этим интересно вспомнить историю открытия эффекта Эйнштейна-де Гааза [12]. Первоначально опыт ставился в поиске «молекулярных токов», то есть орбитального магнетизма. Однако точные эксперименты показали, что гиромагнитное отношение для железа вдвое отличается от предсказания теории молекулярных токов — то есть, как мы теперь понимаем, соответствует именно спиновому магнетизму. Поучительно, что де Гааз и Эйнштейн в своих первых опытах из-за достаточно большой погрешности эксперимента получили результат для гиромагнитного отношения близкий к предсказанию теории молекулярных токов и из-за этого «прошли мимо» открытия спинового магнетизма.

потенциал электрического поля, а  $\hat{Q}_{ik} = \sum e(3x_i x_k - \delta_{ik} r^2)$  - оператор квадрупольного момента иона). Качественно это связано с тем, что у свободного иона должен быть нулевой средний дипольный момент, но может быть ненулевой средний квадрупольный момент. Поэтому взаимодействие дипольного момента с электрическим полем  $\vec{d} \frac{d\varphi}{d\vec{r}}$  проявляется только из-за наведения внешним полем дипольного момента (и, следовательно, оказывается квадратично по электрическому полю), а квадрупольный момент иона сразу может взаимодействовать с неоднородным электрическим полем  $Q_{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i \partial x_k}$ . Во многих практически важных случаях квадрупольное взаимодействие, возникающее в первом порядке теории возмущений, оказывается важнее.

Без учёта взаимодействия с кристаллическим полем состояния иона вырождены по проекции орбитального момента (мы рассматриваем приближение слабой спин-орбитальной связи, хорошо работающее для переходных металлов, таких как медь и железо). Квадрупольный момент иона определяется распределением заряда по оболочкам и может быть выражен через орбитальный момент иона [13]:  $\hat{Q}_{ik} = \frac{3Q}{2L(2L-1)} \left( \hat{L}_i \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_i - \frac{2}{3} \hat{L}^2 \delta_{ik} \right)$ , то есть начинает зависеть от проекций орбитального момента. Тогда взаимодействие квадрупольного электрического момента оболочек с градиентами электрического поля соседей приведёт к снятию вырождения по проекции орбитального момента.

Степень снятия вырождения зависит от симметрии электрического поля в месте расположения магнитного иона. Однако в реальности снятие вырождения в подавляющем большинстве случаев оказывается полным: даже если в исходной кристаллической структуре электрическое поле имело слишком высокую симметрию, иону оказывается энергетически выгодно слегка сместиться в менее симметричную позицию: проигрыш упругой энергии оказывается квадратичен по смещению, а выигрыш в энергии за счёт расщепления ранее вырожденного уровня линеен по смещению иона (этот эффект называется эффектом Яна-Теллера).

Наконец, после полного снятия вырождения по проекции орбитального момента получившиеся уровни должны быть орбитальными синглетами  $\langle i | \hat{L}_\alpha | i \rangle = 0$ , так как в силу симметрии оператор квадрупольного момента к обращению времени состояния с противоположными проекциями орбитального момента имеют одинаковую энергию. Характерный масштаб расщепления уровней иона в кристаллическом поле для d-элементов составляет порядка 1эВ ( $10^4 \text{ см}^{-1}$  [14] или 300 ТГц). Эта величина заметно превосходит и энергию зеемановского взаимодействия в достижимых полях, и возможные энергии межспинового взаимодействия (даже самое сильное обменное взаимодействие обычно имеет масштаб сотен кельвин).

В результате при приложении магнитного поля зеемановское взаимодействие должно учитываться как возмущение, так как величина расщепления уровней в кристаллическом поле очень велика. Так как  $\hat{H}_Z = \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}) \vec{H}$ , то в первом порядке для уровня являющегося орбитальным синглетом остаётся только спиновый вклад. Вклад орбитального магнетизма проявляется при учёте спин-орбитального взаимодействия в следующих порядках теории возмущений. В частности, отсюда следует, что эффективный g-фактор ионов в кристалле близок к чисто спиновому значению 2.00, что действительно наблюдается для многих ионов d-элементов [14]: для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  во многих случаях  $g \approx 2.00$ , для ионов  $\text{Ni}^{2+}$   $g \approx 2.1 \dots 2.3$ , для  $\text{Cu}^{2+}$   $g \approx 2.0 \dots 2.2$ , для  $\text{Cr}^{3+}$   $g \approx 1.96$ .

Это «выключение» орбитального магнетизма в кристаллах называют замораживанием

орбитального момента.

## Обменное взаимодействие между магнитными ионами.

### Гейзенберговский гамильтониан.

При рассмотрении взаимодействия между локальными магнитными моментами в кристалле первым вспоминается диполь-дипольное взаимодействие. Однако, хотя оно всегда присутствует и важно для некоторых явлений, его величина слишком мала: энергия взаимодействия двух магнитных диполей величиной  $1\mu_B$  находящихся на расстоянии  $2\text{Å}$  друг от друга  $E \sim \frac{\mu_B^2}{d^3} \sim 0.1\text{К}$ . В то же время известно множество магнетиков с

температурами упорядочения (которые по порядку величины дают характерную энергию взаимодействия) в десятки и сотни кельвин: температура Кюри для железа  $1043\text{К}$ , для никеля  $627\text{К}$ , для кобальта  $1388\text{К}$ ; температура Нееля для NiO  $525\text{К}$ , для MnO  $116\text{К}$ .

Такое различие не может быть описано учётом дальнего действия дипольного взаимодействия и учётом многих соседей выбранного иона. Кроме того, дипольное взаимодействие сильно анизотропно, а опыты показывают, что во многих случаях взаимная ориентация локальных моментов не зависит от того, как магнитные подрешётки ориентированы относительно кристалла: то есть энергия магнитно-упорядоченного состояния не изменяется при одновременном повороте всех магнитных моментов на один и тот же произвольный угол.

В действительности, главным взаимодействием, приводящим к магнитному упорядочению, является обменное взаимодействие [13]. Этот квантовый эффект связан с фермионной природой электронов и запретом Паули. В простейшей модели обменное взаимодействие возникает в системе двух электронов с перекрывающимися координатными волновыми функциями (например, внешние электроны на соседствующих ионах). Так как волновая функция пары фермионов должна быть антисимметрична по перестановке частиц, то, в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием, её координатная часть должна иметь вид либо симметризованного, либо антисимметризованного произведения

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \pm \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)) \quad , \quad \text{где знак «+» соответствует}$$

антисимметричной спиновой волновой функции состояния со спином  $S=0$

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad , \quad \text{а знак «-» спиновой волновой функции трёхкратно}$$

вырожденного спинового состояния с  $S=1$ .

При учёте взаимодействия электронов энергии симметричного и несимметричного по координатам состояния окажутся разными, причём это расщепление уровней оказывается связано с сильным кулоновским взаимодействием электронов, которое на атомных расстояниях имеет энергетический масштаб тысяч кельвин. Из-за связи чётности координатной части волновой функции с полным спином пары, возникающее расщепление уровней зависит от полного спина пары электронов (хотя эта зависимость не связана с непосредственным взаимодействием спинов, а является проявлением принципа Паули). Формально это может быть выражено через спиновые операторы как гамильтониан обменного взаимодействия Гейзенберга (впервые введён Дираком):

$$\hat{H} = J \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad ,$$

где параметр  $J$  называют обменным интегралом, его величина сильно зависит от степени

перекрывания волновых функций электронов.

Обобщая этот результат на случай большого числа ионов получаем гамильтониан обменного взаимодействия:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j ,$$

где индексы  $i, j$  нумеруют взаимодействующих соседей, множитель  $\frac{1}{2}$  введён для того, чтобы каждая пара соседей учитывалась единожды.<sup>6</sup>

Обменное взаимодействие отвечает наблюдаемым на эксперименте свойствам магнитно-упорядоченных состояний: масштаб характерной энергии оказывается связан с кулоновским взаимодействием и перекрытием волновых функций электронов и может достигать сотен градусов, кроме того гейзенберговский гамильтониан инвариантен к одновременному повороту всех спинов на произвольный угол.

Так как гамильтониан взаимодействия выражается через спиновые операторы, а в рассматриваемых нами системах магнетизм практически чисто спиновый, то вместо локальной намагниченности можно говорить о спине магнитного иона, его среднем значении и так далее. Как уже отмечалось, в рамках нашего изложения, локальная намагниченность и спин иона отличаются только множителем, поэтому мы будем использовать оба термина равнозначно.

### **Косвенное обменное взаимодействие.<sup>†</sup>**

Волновые функции электрона на ионе спадают экспоненциально по мере удаления от иона. Характерное расстояние, на котором происходит это спадение порядка боровского радиуса. Однако на практике часто наблюдается сильное взаимодействие между магнитными ионами, находящимися друг от друга на достаточно большом расстоянии  $\sim 4...5\text{\AA}$ , а между магнитными ионами находятся какие-то промежуточные ионы не обладающие собственным магнитным моментом. Непосредственное перекрытие волновых функций магнитных ионов в таком случае очень мало и не может объяснить наблюдаемые величины обменного интеграла.

Это объясняется тем, что в магнитных диэлектриках основным механизмом обменного взаимодействия является так называемый суперобмен или косвенный обмен, при котором происходит не непосредственное перекрытие волновых функций электронов на магнитных ионах, а перекрытие волновой функции электрона на магнитном ионе (например  $\text{Cu}^{2+}$ ) с волновой функцией электрона на немагнитном ионе (например кислороде), которая в свою очередь перекрывается с волновой функцией электрона на следующем магнитном ионе (рисунок 10) [15][16]. Такая цепочка взаимодействий может включать и более одного промежуточного иона.

---

<sup>6</sup> В литературе встречается несколько вариантов обозначения, различающихся с точностью до множителя 2 и выбора знака. В выбранной нами записи положительный знак обменного интеграла соответствует антиферромагнитному взаимодействию.

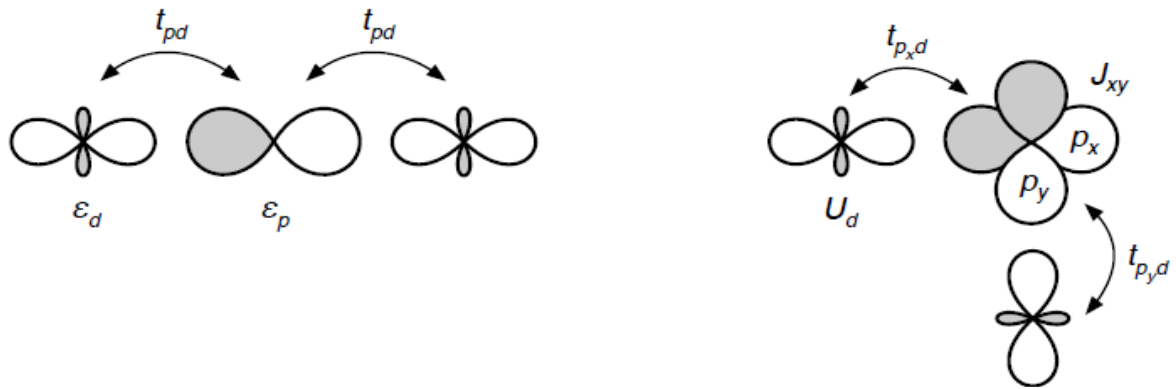


Рисунок 10: Зависимость косвенного обменного взаимодействия от взаимного расположения d-ионов и промежуточного p-аниона. Из обзора [16].

Конечно, с ростом числа посредников величина эффективного обменного интеграла довольно быстро убывает. Однако, так как помимо длины суперобменного пути присутствуют ещё и геометрические факторы, величина обменных констант между первыми двумя-тремя соседями иногда оказывается соизмеримой. Простым примером такого геометрического фактора является хорошо известный случай «90°-связи» медь-кислород-медь (рисунок 10). Суперобменное взаимодействие в таких системах передаётся через p-орбиталь кислорода. Если все три иона расположены на одной прямой, происходит перекрытие d-орбиталей ионов меди с одной и той же p-орбиталью кислорода, в результате чего возможен обмен электронами. Однако, если угол медь-кислород-медь равен 90°, то один из ионов меди имеет перекрытие например с  $p_x$  орбиталью, а другой с ортогональной орбиталью  $p_y$ . В результате эффективного перескока электронов между ионами меди нет и взаимодействие по такому пути выключается (или сильно ослабляется, возникая за счёт более слабых поправок).

Из-за связанных с конкретной структурой кристалла геометрических факторов возможна также реализация ситуации, когда в трёхмерном кристалле взаимодействия между магнитными ионами, соседствующими вдоль одного или двух направлений окажутся существенно ослаблены, по сравнению с взаимодействиями в других направлениях. Это позволяет экспериментально получать низкоразмерные магнитные системы в реальных кристаллах.

### Классический предел.

Как обычно, классическому пределу соответствует замена операторов соответствующими скалярными или векторными величинами. Соответственно, для энергии классических спинов связанных обменным взаимодействием, имеем 
$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$
.

Пренебрежение квантовой природой спина соответствует тому, что дискретное изменение проекции спина на 1, возможное в квантовой теории, заменяется непрерывным. Это соответствует тому, что  $S \gg 1$ . Примерами таких «почти классических» спинов являются, например, системы, в которых магнитным ионом является  $Gd^{3+}$ : это ион в S-состоянии ( $L=0$ ) со спином  $S=7/2$ .

При переходе к классическому пределу в случае магнетиков необходимо иметь в виду, что этот переход немного лукав — само явление магнетизма (наличия у иона постоянного, не исчезающего со временем, механического и магнитного момента) это существенно квантовый эффект. В «абсолютно честном» переходе к классическому пределу необходимо

устремлять к нулю и постоянную Планка, при этом занулится магнетон Бора, входящий как множитель в связь между спином и локальным магнитным моментом. Всё же такое классическое рассмотрение оказывается удобно в некоторых случаях, так как позволяет получить простые результаты там, где квантовое рассмотрение оказывается громоздко или даже невозможно.

В классическом пределе для магнетика на кубической решётке при отрицательном знаке обменного интеграла<sup>7</sup> минимуму энергии соответствует параллельная сонаправленная ориентация всех спинов — то есть ферромагнитное упорядочение. При положительном знаке обменного интеграла и при учёте только ближайших соседей минимум энергии будет достигаться при параллельном направлении всех спинов, но при чередовании направлений на соседствующих узлах решётки — это так называемый неелевский антиферромагнитный порядок (для двумерной квадратной решётки показан на рисунке 9).

## Модель Изинга и XY-модель спин-спинового взаимодействия.

Выше говорилось, что во многих случаях орбитальный момент иона в кристалле оказывается «заморожен» и магнетизм оказывается чисто спиновым. Модель обменного взаимодействия использовала приближение независимости спиновой степени свободы от пространственного (орбитального) движения электрона. При этом возникают несколько независимых масштабов энергии: масштаб обменного интеграла, масштаб расстояния между уровнями энергии иона в кристаллическом поле и энергия спин-орбитального взаимодействия в ионе.

При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия (что типично, например, для 4f электронов редкоземельных ионов) выделенные градиентами электрических полей соседей направления будут «чувствоваться» спином иона (даже при вымораживании орбитального момента этот эффект возникнет в следующих порядках теории возмущений). Простейшей формой такого анизотропного вклада в гамильтониан иона в кристалле будет слагаемое  $D\hat{S}_z^2$ : при  $D > 0$  минимальной энергии соответствует минимальная проекция спина на выделенное направление (1/2 или 0), при  $D < 0$  — максимальная проекция спина. В предельном случае это можно интерпретировать как то, что в первом случае спин иона преимущественно направлен перпендикулярно к выделенному направлению, а во втором — только вдоль выделенного направления.

Если теперь учесть обменное взаимодействие, то для малых значений обменного интеграла это преимущественное направление надо продолжать учитывать (учитываем обменное взаимодействие как возмущение к уровням с минимальной энергией). Это приводит нас к двум распространённым модельным гамильтонианам спин-спинового взаимодействия:

- модель Изинга: 
$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_{z,i} \hat{S}_{z,j}$$
- XY-модель: 
$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\hat{S}_{x,i} \hat{S}_{x,j} + \hat{S}_{y,i} \hat{S}_{y,j}) .$$

Такие модели часто удобны для различных теоретических моделей, так как они легче поддаются анализу. В частности, можно отметить важность модели Изинга на двумерной решётке, как примера точно решаемой системы, в которой имеется фазовый переход [17], а XY-модели на двумерной решётке, как примера системы в которой имеется топологический фазовый переход Березинского-Костерлица-Таулеса [18]. В то же время, имеется множество реальных магнетиков, свойства которых соответствуют таким моделям (см., например, обзор

<sup>7</sup> Подчеркнём, что отрицательность обменного интеграла для ферромагнитной связи является следствием выбранной нами формы записи обменного гамильтониана. В литературе встречается и вариант записи с другим общим знаком. Оба варианта достаточно широко используются.

[19], а также стр.35 и далее в этом пособии).

## Проблема основного состояния антиферромагнетика в квантовой теории.<sup>†</sup>

Преобразуем обменный гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \left( \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+}{2} \right).$$

Как легко убедиться, волновая функция состояния со всеми спинами направленными вдоль оси Z, соответствующая основному состоянию ферромагнетика  $\Psi_{\text{ферро}} = |\dots \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots\rangle$  является собственной функцией этого гамильтониана. Однако волновая функция неелевского типа  $\Psi_{\text{Неель}} = |\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots\rangle$ , соответствующая наивной модели антиферромагнетика собственной не является: слагаемые гамильтониана с повышающим и понижающим операторами видоизменяют её.

Таким образом, представление об антиферромагнетике как о системе, в которой направления спинов регулярно чередуются оказывается приближённым, относящимся к пределу  $S \gg 1$ . Реальное основное состояние системы с антиферромагнитным взаимодействием оказывается устроено сложнее и в некоторых случаях (например, для квазиодномерных спиновых систем) очень необычно: дальний порядок в таких системах несмотря на сильное взаимодействие отсутствует вплоть до нулевой температуры. В трёхмерных же антиферромагнетиках эта проблема основного состояния приводит к тому, что в упорядоченной фазе средние значения спина чередуют своё направление, однако даже при нулевой температуре среднее значение спина оказывается несколько ниже номинального.

## Высокотемпературное разложение для магнитной восприимчивости.<sup>†</sup>

Намагниченность и магнитная восприимчивость являются важными и легко доступными для наблюдения характеристиками магнетиков.<sup>8</sup> Поэтому важно уметь извлекать физическую информацию из этих величин. Вычисление восприимчивости магнетика с учётом взаимодействия в общем случае может оказаться крайне сложной задачей. Однако при высоких температурах существует общий подход, который позволяет получать строгие результаты.

Идея метода заключена в том, что среднее физической величины (например Z-проекции спина на произвольно выбранном узле) равно:

$$\langle S_i^z \rangle = \frac{\sum_n S_i^z(n) e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}} = \frac{Sp \left( \hat{S}_i^z e^{-\frac{\hat{H}}{T}} \right)}{Sp \left( e^{-\frac{\hat{H}}{T}} \right)} = \frac{Sp \left( \sum_n S_i^z \left( \frac{-\hat{H}}{T} \right)^n \frac{1}{n!} \right)}{Sp \left( \sum_n \left( \frac{-\hat{H}}{T} \right)^n \frac{1}{n!} \right)},$$

где  $\hat{H}$  - гамильтониан системы, включающий и взаимодействия между спинами, и зеемановскую часть, а  $Sp$  обозначает взятие следа матрицы. Для взаимодействующих спинов, как мы видели на примере антиферромагнетика, определение собственных волновых функций затруднено. Однако, как известно из линейной алгебры, след матрицы не зависит от базиса. Поэтому для вычисления следа можно воспользоваться любым удобным базисом — например тем, в котором определены значения проекции спина на выбранную ось (и при этом не имеет значения, что такие состояния не являются собственными функциями

<sup>8</sup> Стандартным прибором для измерения намагниченности является СКВИД-магнетометр, принцип работы которого рассматривался на лекции по эффекту Джозефсона.

гамильтониана). Ограничивая порядки суммирования можно получить разложение по степеням  $\frac{1}{T}$ .

В качестве примера рассмотрим цепочку спинов  $S=1/2$  с обменным взаимодействием только ближайших соседей. Гамильтониан задачи имеет вид  $\hat{H}=J \sum_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + g \mu_B B \sum_i \hat{S}_i^z$ .

В такой форме записи однократный учёт каждой взаимодействующей пары обеспечивается тем, что суммирование идёт «вдоль» цепочки, поэтому множителя  $1/2$  нет.

В нулевом порядке по  $\frac{1}{T}$  получим для среднего значения проекции спина ноль, так как на каждое состояние с  $S_z=1/2$  придётся одно состояние с  $S_z=-1/2$ .

Для вычисления первого порядка достаточно в знаменателе ограничиться нулевым порядком, равным 1. Сумма в знаменателе будет равна просто  $2^N$ , где  $N$  — длина цепочки. Беря в числителе первый порядок получаем для среднего:

$$\langle S_i^z \rangle^{(1)} = -\frac{1}{2^N T} Sp \left( S_i^z \sum_p \left( J S_p^z S_{p+1}^z + \frac{J}{2} (S_p^+ S_{p+1}^- + S_p^- S_{p+1}^+) + g \mu_B B S_p^z \right) \right).$$

Ненулевые вклады в принципе могут возникать только если  $i=p; (p+1)$ , так как иначе слагаемое гамильтониана коммутирует с  $S_i^z$  и всегда есть пары состояний с противоположными значениями проекции  $i$ -ого спина, вклады которых скомпенсируются. Вклады обменной части гамильтониана всё равно зануляются: произведение  $Z$ -компонент даст в итоге след от оператора  $(S_i^z)^2 S_{i\pm 1}^z = \frac{1}{4} S_{i\pm 1}^z$  обращаясь в ноль, а  $XY$ -часть не имеет диагональных матричных элементов в выбранном базисе. Таким образом:

$$\langle S_i^z \rangle^{(1)} = -\frac{g \mu_B B}{2^N T} Sp \left( (S_i^z)^2 \right) = -\frac{g \mu_B B}{4T}, \text{ что полностью соответствует закону Кюри (} \\ m = -g \mu_B \langle S_i^z \rangle = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3T} B \text{)}.$$

Для вычисления второго порядка формально необходимо учитывать первый порядок в знаменателе. Однако легко заметить, что он обращается в ноль:  $XY$  часть взаимодействия не имеет диагональных элементов в выбранном базисе, а  $Z$ -компоненты всегда присутствуют в нечётных степенях. Отсюда поправка второго порядка:

$$\langle \delta S_i^z \rangle^{(2)} = \frac{1}{2 \cdot 2^N T^2} Sp \left( S_i^z \left( \sum_p J S_p^z S_{p+1}^z + \frac{J}{2} (S_p^+ S_{p+1}^- + S_p^- S_{p+1}^+) + g \mu_B B S_p^z \right)^2 \right).$$

При раскрытии квадрата можно сразу отбрасывать часть слагаемых, так как ненулевые слагаемые можно ожидать только от членов, которые будут содержать произведения чётных степеней  $S^z$  и совпадающее количество повышающих и понижающих операторов на каждом узле. Единственное слагаемое такого вида может возникать только из произведения  $Z$ -части обменного взаимодействия и зеемановской энергии:

$$\langle \delta S_i^z \rangle^{(2)} = \frac{J g \mu_B B}{2 \cdot 2^N T^2} Sp \left( \sum_{p,p'} S_i^z S_p^z S_{p+1}^z S_{p'}^z + S_i^z S_p^z S_{p'}^z S_{p'+1}^z \right) = \\ = \frac{J g \mu_B B}{2^N T^2} Sp \left( (S_i^z)^2 (S_{i+1}^z)^2 + (S_i^z)^2 (S_{i-1}^z)^2 \right) = \frac{J g \mu_B B}{8 T^2},$$

и для восприимчивости:



$$\chi = \frac{m}{B} = -\frac{g \mu_B}{B} (\langle \delta S_i^z \rangle^{(1)} + \langle \delta S_i^z \rangle^{(2)}) = \frac{(g \mu_B)^2}{4T} - \frac{J(g \mu_B)^2}{8T^2} = \frac{(g \mu_B)^2}{4T} \left( 1 - \frac{J}{2T} \right) .$$

Этот способ вычисления достаточно легко формализуем и позволяет численное вычисление достаточно высоких порядков разложения по  $\frac{1}{T}$  для произвольных взаимодействий (известны примеры вычисления этого разложения до 10-го порядка [20]).

## Модель молекулярного поля.

### Магнетик выше температуры упорядочения. Закон Кюри-Вейсса.

Рассмотрим магнетик с обменно-связанными спинами, в котором магнитные ионы занимают эквивалентные позиции<sup>9</sup>, находящийся выше температуры упорядочения. Выше температуры перехода в отсутствие магнитного поля локальные намагниченности равны нулю. При приложении внешнего поля намагниченность появится, в силу эквивалентности всех ионов локальные намагниченности всех магнитных ионов будут равны.

Пусть наш магнетик находится в некотором состоянии с минимальной энергией. Выберем спин на  $i$ -ой позиции и изменим его направление на противоположное. Энергия магнетика изменится при этом на величину (в классическом пределе):

$$\delta E_i = E(\text{перев. } i\text{-ый спин}) - E(\text{исходная}) = 2 \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j,$$

где суммирование идёт по всем соседям, с которыми выбранный ион связан обменным взаимодействием.

Это изменение энергии эквивалентно тому, что выбранный нами спин находится в некотором эффективном магнитном поле (называемым также обменным):

$$\vec{B}_i^{(eff)} = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_j.$$

Приближение молекулярного поля (или среднего поля) заключается в том, что при вычислении эффективного поля мгновенные значения спиновых векторов заменяются их средними значениями. Физически это соответствует достаточно высоким температурам, когда быстрые тепловые флуктуации усредняют действие соседей на выбранный спин.

В этом приближении обменное поле оказывается независимым от узла, для случая эквивалентных магнитных ионов в парамагнитной фазе все средние  $\langle \vec{S}_j \rangle$  одинаковы и

равны  $\langle \vec{s} \rangle$ . Тогда эффективное обменное поле равно  $\vec{B}^{(eff)} = \frac{\langle \vec{s} \rangle}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} = - \frac{\langle \vec{\mu} \rangle}{(g\mu_B)^2} \sum_j J_{ij}$ ,

где  $\langle \vec{\mu} \rangle$  - средняя намагниченность иона (знак минус возникает так как магнитный и спиновый моменты отрицательно заряженной частицы противоположно направлены).

Если добавить теперь взаимодействие с внешним магнитным полем, то обменное поле складывается с внешним. Таким образом в этом приближении энергия системы взаимодействующих спинов во внешнем поле преобразуется в энергию невзаимодействующих спинов в поле, к которому добавлено некоторое эффективное поле. Восприимчивость невзаимодействующих спинов описывается законом Кюри, тогда:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{C_{at}}{T} (\vec{B} + \vec{B}^{(eff)}) = \frac{C_{at}}{T} \left( \vec{B} - \frac{\langle \vec{\mu} \rangle}{(g\mu_B)^2} \sum_j J_{ij} \right),$$
$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{C_{at}}{T - \Theta} \vec{B}$$

<sup>9</sup> Это может быть и ферро- и антиферромагнетик, требование эквивалентности позиций упрощает наш анализ, так как в этом случае выше температуры перехода намагниченности всех ионов одинаковы, однако результат может быть обобщён и на произвольную структуру.

здесь  $C_{at} = \frac{S(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}$  это константа Кюри в расчёте на атом, а температура Кюри-Вейса  $\Theta = -\frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_j J_{ij}$ . Такую зависимость восприимчивости от температуры называют законом Кюри-Вейса.

Для антиферромагнетика температура Кюри-Вейса отрицательна, для ферромагнетика — положительна. Формально восприимчивость ферромагнетика расходится при  $T = \Theta$ , что позволяет качественно сопоставить температуру Кюри-Вейса с температурой фазового перехода (точкой Кюри ферромагнетика или точкой Нееля антиферромагнетика). Однако, это сопоставление только качественное — как уже отмечалось приближение молекулярного поля неявно подразумевает, что тепловые флуктуации происходят быстро, то есть мы находимся достаточно далеко от точки фазового перехода.

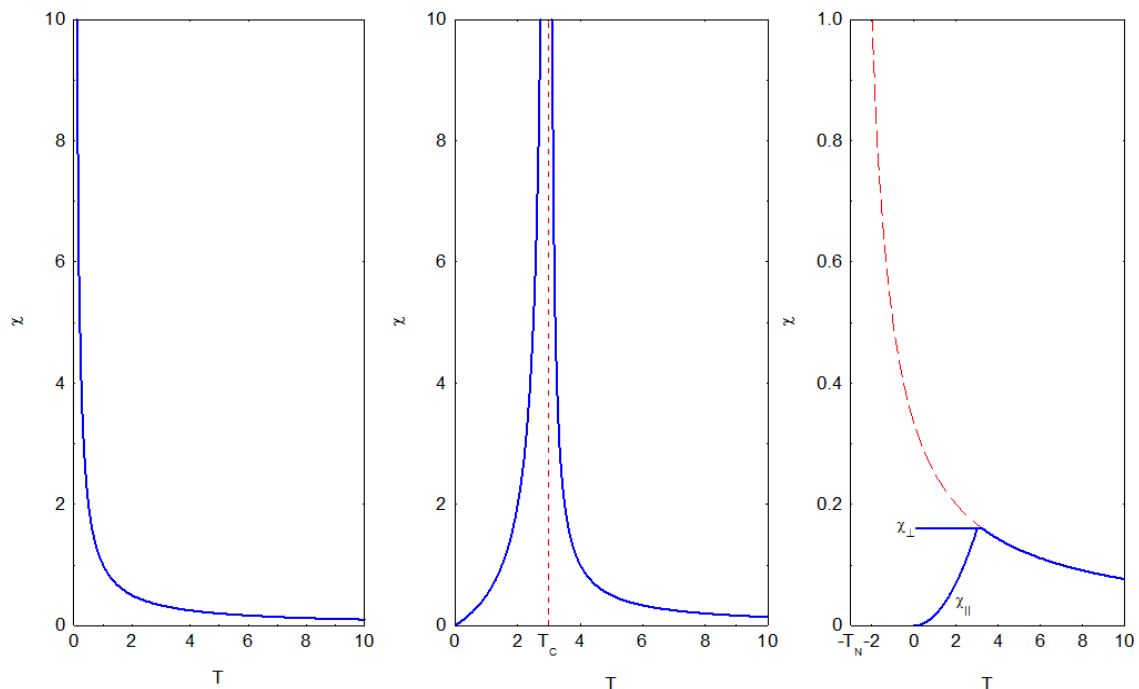


Рисунок 11: Схематическое изображение зависимости магнитной восприимчивости от температуры. Слева направо: парамагнетик (закон Кюри), ферромагнетик, антиферромагнетик. На графике для антиферромагнетика пунктиром построена кривая закона Кюри-Вейса.

Кроме того, обратите внимание, что в температуру Кюри-Вейса входит сумма обменных интегралов по всем соседям. В реальных системах (особенно в антиферромагнетиках) нередко встречается ситуация, когда между различными соседями обменное взаимодействие имеет не только разную величину, но и разный знак. Простейшим примером такого типа является набор ферромагнитно упорядоченных атомных плоскостей с чередующимися направлениями намагниченности. Такая система будет антиферромагнетиком, но в зависимости от соотношения между величинами обменных интегралов в плоскости и между плоскостями можно получить температуру Кюри-Вейса любого знака. Также, как мы кратко обсудим в заключительной части, существуют магнетики со специальной геометрией обменных связей, в которых несмотря на сильное обменное взаимодействие (и большую температуру Кюри-Вейса) упорядочение не наступает вплоть до самых низких температур.

Таким образом, закон Кюри-Вейса описывает высокотемпературную асимптотику поведения восприимчивости магнетика. Температура Кюри-Вейса даёт качественную информацию о

величине взаимодействия между магнитными ионами. Однако отождествление температуры Кюри-Вейса с температурой магнитного упорядочения в реальных системах является неправильным и работает только на качественном уровне для достаточно простых систем.

Отметим, что при разложении закона Кюри-Вейса в ряд можно записать:

$$\chi_{at} = \frac{C_{at}}{T - \Theta} \approx \frac{C_{at}}{T} + \frac{C_{at}\Theta}{T^2} + \dots = \frac{C_{at}}{T} \left( 1 + \frac{\Theta}{T} + \dots \right). \quad \text{Сравнивая это с результатом}$$

высокотемпературного разложения (стр. 23) видим, что первые поправки по  $\frac{1}{T}$ , полученные в рамках модели молекулярного поля и в рамках высокотемпературного разложения для спиновой цепочки совпадают: для спина  $1/2$  в случае двух ближайших соседей  $\Theta = -\frac{J}{2}$ .

### Ферромагнетик ниже температуры Кюри.

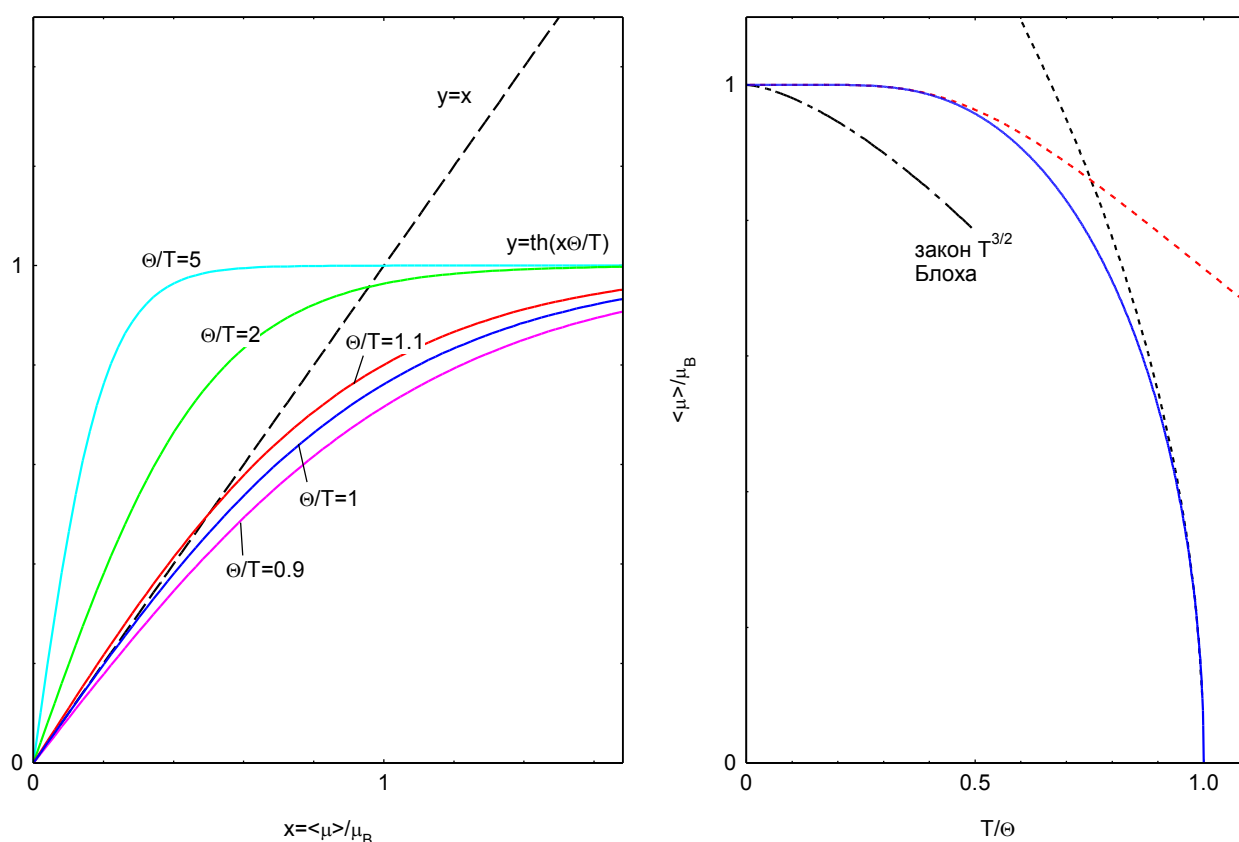


Рисунок 12: (слева) Графическое решение уравнения для намагниченности подрешётки в модели молекулярного поля. (справа) Сплошная линия - зависимость намагниченности подрешётки от температуры в модели молекулярного поля, пунктирные линии - асимптотики при низких температурах и в окрестности перехода, штрих-пунктирная линия — закон  $T^{3/2}$  Блоха из спин-волновой теории.

Модель молекулярного поля может быть применена и ниже температуры перехода. При этом мы также заменяем обменное взаимодействие соседей с выбранным спином некоторым эффективным полем, создаваемым соседними спинами. Физически это оправдано не слишком близко к точке перехода, когда уже развился заметный параметр порядка (есть ненулевое среднее значение локальной намагниченности). Наша цель — рассматривая намагничивание подрешётки как результат действия этого эффективного поля найти

зависимость намагниченности от температуры.

В качестве простой модели рассмотрим ферромагнетик (с единственной подрешёткой) из спинов  $S=1/2$  с чисто спиновым значением  $g$ -фактора 2.00. Будем считать, что обменное взаимодействие со всеми соседями одинаково,  $J$  – обменный интеграл,  $z$  – число ближайших соседей.

С одной стороны, намагниченность (на атом) в поле  $B^{(eff)}$  равна  $\langle \mu \rangle = \mu_B th \left( \frac{\mu_B B^{(eff)}}{T} \right)$ . С

другой стороны, эффективное поле  $B^{(eff)} = -\frac{\langle \mu \rangle z J}{2(g\mu_B)^2} = \langle \mu \rangle \frac{\Theta}{\mu_B}$  (здесь температура Кюри-Вейса в энергетических единицах).

Получаем трансцендентное уравнение  $\frac{\langle \mu \rangle}{\mu_B} = th \left( \frac{\langle \mu \rangle \Theta}{\mu_B T} \right)$ , которое может быть решено численно или графически (рисунок 12). Решения есть только при  $T < \Theta$ , то есть температура Кюри-Вейса действительно оказывается в этой модели температурой фазового перехода.

Низкотемпературная асимптотика этого решения  $\frac{\langle \mu \rangle}{\mu_B} = 1 - 2e^{-2\Theta/T}$ .

Асимптотика вблизи температуры перехода  $\frac{\langle \mu \rangle}{\mu_B} = \sqrt{3} \sqrt{1 - \frac{T}{\Theta}}$ .

Корневое поведение в окрестности фазового перехода в модели молекулярного поля оказывается таким же, что и в теории Ландау фазовых переходов 2-го рода, и качественно соответствует эксперименту. Однако сравнение с экспериментом показывает, что низкотемпературное предсказание (экспоненциальное стремление к насыщению) оказывается неверным, в реальных системах при понижении температуры намагниченность подрешётки медленнее стремится к насыщению. Причиной этого расхождения является наличие в ферромагнетике специального вида возбуждений (спиновых волн), которые уменьшают среднюю намагниченность.

## Необычные виды магнитного порядка и разупорядоченные магнитные состояния. †

В заключение приведём несколько примеров магнетиков, которые демонстрируют свойства, отличные от рассмотренных простых систем.

### Неколлинеарные антиферромагнетики.

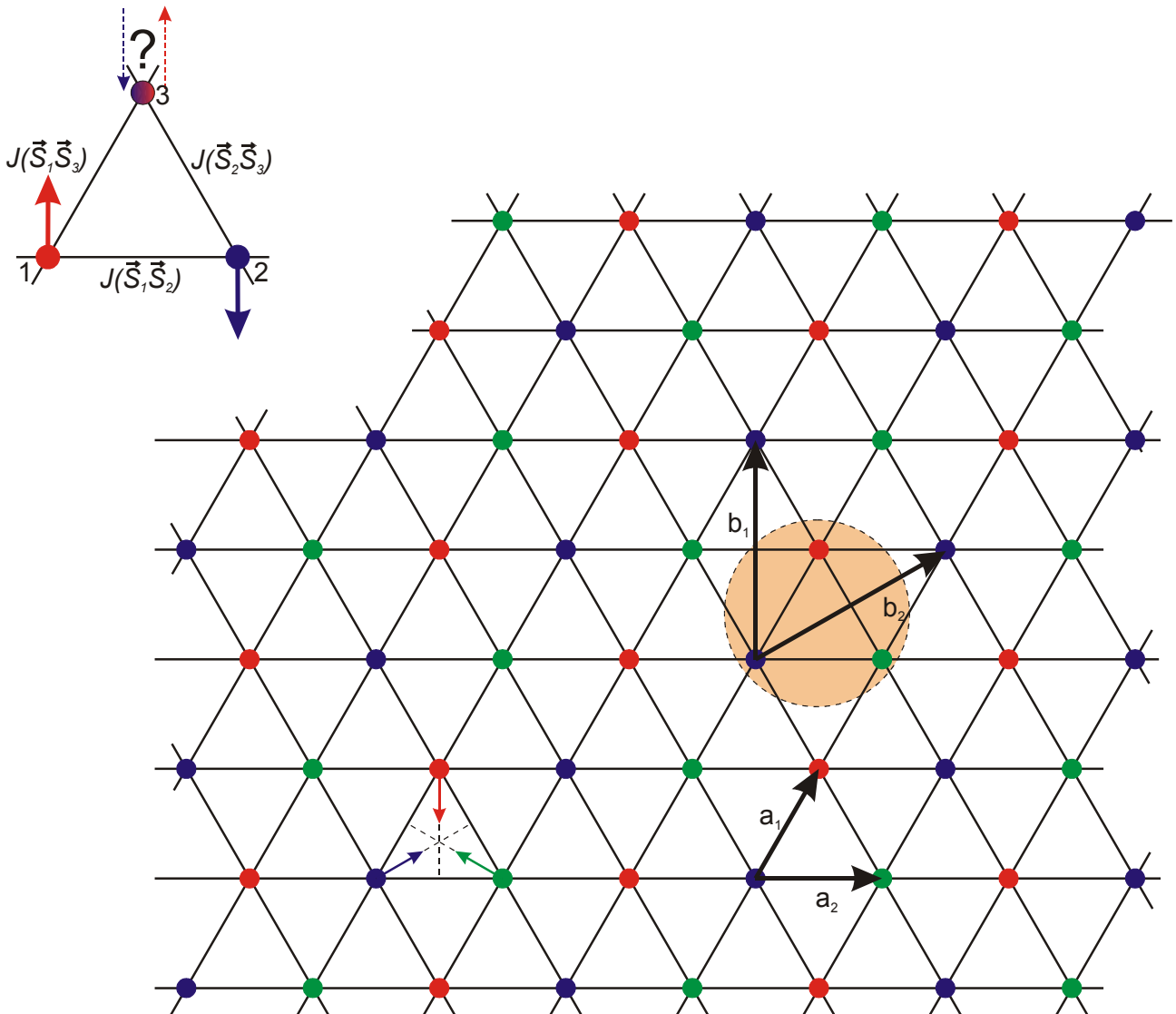


Рисунок 13: (вставка) Иллюстрация невозможности минимизировать энергию обменного взаимодействия на треугольной решётке в коллинеарной структуре. (основная панель) 120-градусное неколлинеарное упорядочение в антиферромагнетике на треугольной решётке. Цветом помечены магнитные ионы из одной подрешётки. В упорядоченной фазе базис состоит из трёх атомов (вариант выбора базиса показан оранжевым фоном), площадь элементарной ячейки утраивается. Показаны также примитивные трансляции исходной решётки  $a_1, a_2$  и магнитной структуры  $b_1, b_2$ .

В антиферромагнетике может быть и больше двух подрешёток. В ряде кристаллов гексагональная симметрия приводит к тому, что магнитные ионы в плоскостях, перпендикулярных оси 6 порядка, занимают места в вершинах сети равносторонних треугольников. При этом каждый ион взаимодействует одинаково со всеми своими шестью

соседями в плоскости. Треугольный геометрический мотив обменных связей препятствует формированию обычного двухподрешётчного антиферромагнитного порядка, это наглядно проявляется в классическом пределе: если мы направим спины в двух вершинах треугольника антипараллельно, то третий спин не может одновременно быть антипараллелен обоим — но при этом его взаимодействие с обоими спинами одинаково.

Учёт более тонких эффектов (энергии не только основного состояния, но и энергии спиновых волн) показывает, что в таких структурах стабилизируется так называемое 120-градусное упорядочение: спины формируют три подрешётки, лежащих в одной плоскости, и угол между намагниченностями подрешёток равен  $120^\circ$  (рисунок 13). При учёте только обменного взаимодействия (в обменном приближении) плоскость, в которой лежат намагниченности подрешёток может быть произвольно ориентирована относительно кристалла и локальные намагниченности в плоскости могут быть одновременно повернуты на произвольный угол.

### Антиферромагнетики со спиральным упорядочением.

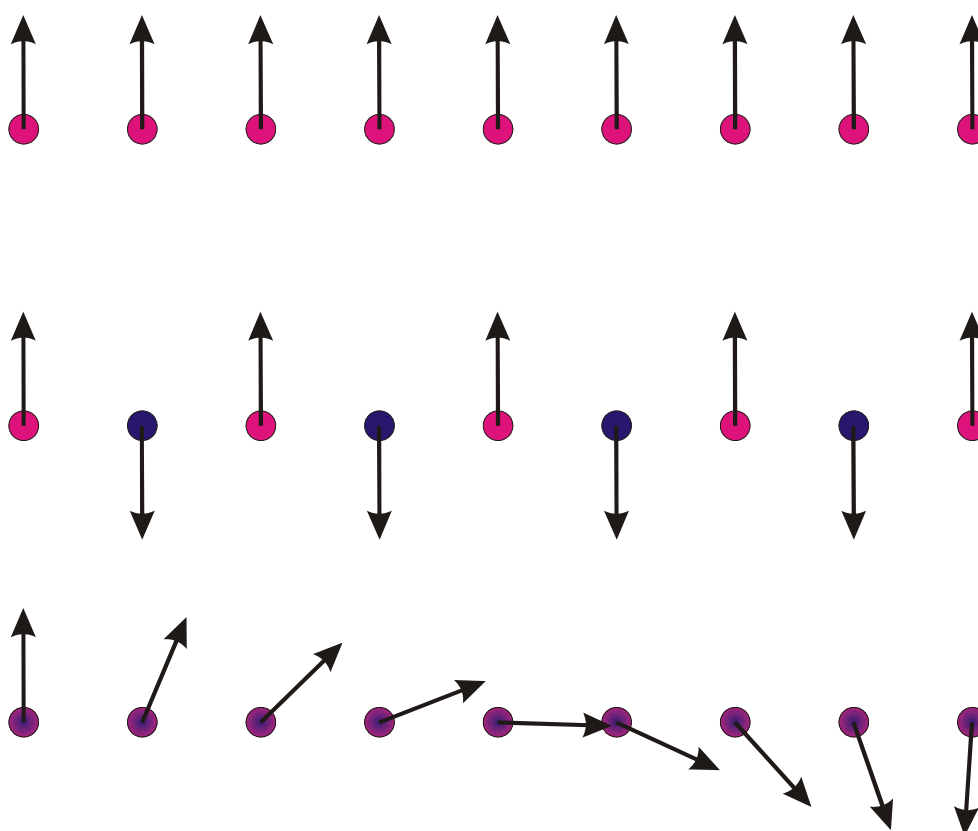


Рисунок 14: Сверху вниз: коллинеарное ферромагнитное ( $\phi=0$ ), коллинеарное антиферромагнитное ( $\phi=\pi$ ) и неколлинеарное спиральное состояния классической спиновой цепочки.

Необычным примером антиферромагнетика, в котором в некотором смысле имеется бесконечное число подрешёток, являются антиферромагнетики со спиральным упорядочением. В таких магнетиках вдоль некоторого кристаллографического направления при переходе от одного магнитного иона к следующему локальная намагниченность поворачивается на некоторый угол, так что период получающейся спирали оказывается не кратным периодом решётки. При этом по своим свойствам эта система является антиферромагнетиком: есть среднее значения спина на узле, есть регулярное расположение спинов в пространстве, нет полного магнитного момента.

Простейшей моделью, в которой возникает такая структура является цепочка классических спинов, в которых обменным образом взаимодействуют не только ближайшие соседи, но и следующие за ближайшими (как уже отмечалось, такая картина возможна так как обменное взаимодействие между магнитными ионами в реальных магнетиках осуществляется косвенным образом через промежуточные немагнитные ионы).

Действительно, энергия взаимодействия классических спинов  $E = J_1 \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2}$ . Если для упрощения задачи предположить, что все спиновые вектора лежат в некоторой плоскости (при строгом рассмотрении такая планарная структура будет выбрана при учёте энергии возбуждений, как и в случае 120-градусной структуры) и ввести угол поворота спина на каждом шаге относительно предыдущего спина  $\phi$ , то  $E = J_1 S^2 \cos \phi + J_2 S^2 \cos 2\phi$ . Минимизация этого выражения приводит к уравнению:

$$J_1 \sin \phi + 2 J_2 \sin 2\phi = 0$$

$$\sin \phi \left( \frac{J_1}{J_2} + 4 \cos \phi \right) = 0$$

При ферромагнитном  $J_2 < 0$  минимуму энергии отвечает коллинеарное состояние с  $\phi = 0; \pi$  (для ферро- и антиферромагнитного взаимодействия ближайших соседей, соответственно), при слабом антиферромагнитном взаимодействии вторых соседей  $\left| \frac{J_1}{J_2} \right| > 4$

минимуму энергии также отвечает коллинеарное состояние с  $\phi = 0; \pi$ , а при более сильном  $\left| \frac{J_1}{J_2} \right| < 4$  - неколлинеарное (спиральное) состояние в котором на каждом шаге спины подворачиваются на определяемый отношением обменов (и вообще говоря произвольный) угол  $\phi = \arccos \left( -\frac{J_1}{4J_2} \right)$ .

## Магнетики с геометрической фрустрацией обменного взаимодействия.

Геометрической фрустрацией обменного взаимодействия называют ситуацию, когда геометрия обменных связей такова, что невозможно построить классическую спиновую структуру, одновременно обеспечивающую локальный минимум обменной энергии на всех связях.<sup>10</sup>

Одной из моделей, где фрустрация обменного взаимодействия ведёт к существенному изменению свойств магнетика является антиферромагнетик с взаимодействием только ближайших соседей на пирохлорной решётке. В такой решётке магнитные ионы занимают позиции в узлах сети из тетраэдров с общими вершинами (рисунок 15), такая структура реализуется в ряде редкоземельных соединений ( $Gd_2Ti_2O_7$ ,  $Gd_2Sn_2O_7$ ) и в соединениях со структурой шпинели (например,  $ZnCr_2O_4$ ).

Классическая энергия такого антиферромагнетика может быть преобразована в сумму по тетраэдрам, составляющим эту структуру:

$$E = \frac{1}{2} J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = J \sum_{\substack{k-\text{ый} \\ \text{темп.}}} \left( \vec{S}_{k,1} \vec{S}_{k,2} + \vec{S}_{k,1} \vec{S}_{k,3} + \vec{S}_{k,1} \vec{S}_{k,4} + \vec{S}_{k,2} \vec{S}_{k,3} + \vec{S}_{k,2} \vec{S}_{k,4} + \vec{S}_{k,3} \vec{S}_{k,4} \right),$$

<sup>10</sup> Рассмотренные выше треугольная решётка и цепочка с конкурирующими взаимодействиями ближайших и следующих за ближайшими соседей также являются примерами такой геометрической фрустрации.



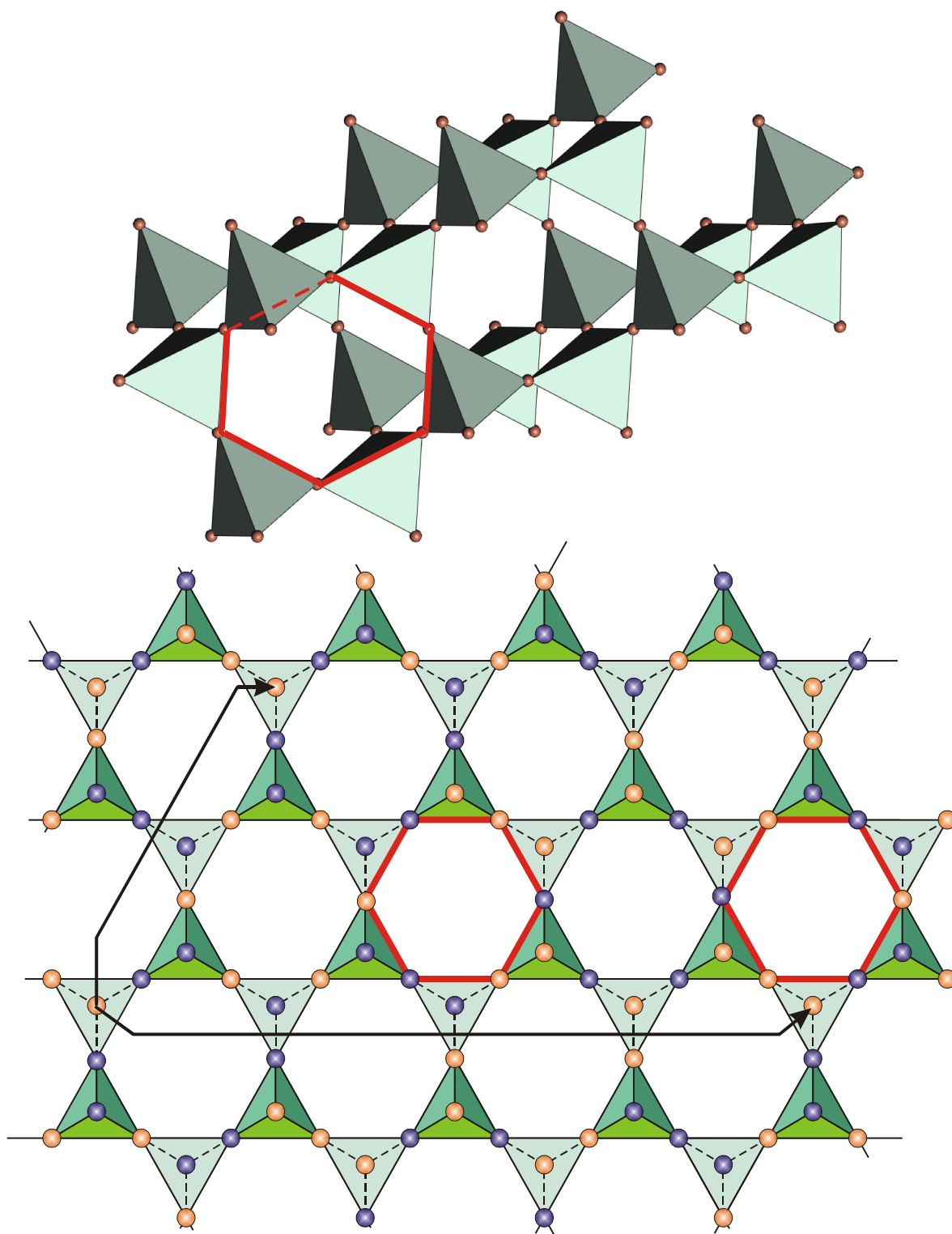


Рисунок 15: Сверху: решётка из тетраэдров с общими вершинами (пирохлорная решётка). Снизу: пример периодического расположения на одном из слоёв пирохлорной решётки коллинеарной магнитной структуры (разные цвета узлов соответствуют двум подрешёткам, ломаные стрелки показывают трансляции в плоскости). Красным на обеих панелях выделены шестиугольные контуры, на нижней панели выделено два изолированных контура с чередующейся закраской вершин.

здесь цифры 1,2,3,4 нумеруют ионы внутри тетраэдра, множитель 1/2 выпадает так как во второй части равенства мы в явном виде учитываем каждую обменную связь единойжды. Сумма парных произведений может быть выражена через квадрат полного спина k-ого тетраэдра  $\vec{S}_{k,\Sigma} = \vec{S}_{k,1} + \vec{S}_{k,2} + \vec{S}_{k,3} + \vec{S}_{k,4}$  и квадраты самих спинов, которые являются константой  $\vec{S}_{k,i}^2 = S^2$ . Таким образом, 
$$E = \frac{J}{2} \sum_{\substack{k-\text{ый} \\ \text{тетр.}}} \vec{S}_{k,\Sigma}^2 - 2S^2 J N_{\text{тетр.}}$$

Минимум энергии для антиферромагнитного взаимодействия ( $J > 0$ ) достигается в любой структуре, в которой полный спин на каждом тетраэдре равен нулю. Для одного тетраэдра таких состояний можно построить сколь угодно много: можно разбить 4 вершины тетраэдра на две пары, в каждой паре направить спины антипараллельно, а вот направления вдоль которых направлены спины пар оказываются совершенно независимы.

При объединении тетраэдров в трёхмерную решётку часть состояний окажется запрещена требованиями совместимости. Однако оказывается, что сильное вырождение сохраняется. Приведём здесь эти красивые рассуждения. Построим искусственно коллинеарное состояние, отвечающее требованию нулевого спина на каждом тетраэдре и распространим его регулярно по всей решётке (рисунок 15).<sup>11</sup>

Заметим теперь, что в структуре имеются изолированные контуры в форме правильных шестиугольников, к которым примыкают шесть разных тетраэдров. Вдоль этих контуров (выделены красным на рисунке 15) в построенной нами структуре направления спинов чередуются: к каждому тетраэдру относится пара противоположно ориентированных спинов. Это означает, что оставшаяся вне этого контура пара спинов каждого тетраэдра также противоположно ориентирована. А в этом случае, одновременный произвольный поворот всех 6 спинов на шестиугольнике не изменит полную энергию системы: на каждом тетраэдре по-прежнему остаётся две пары противоположно ориентированных спинов. Так как такие контуры оказываются изолированы друг от друга, то такие произвольные повороты на разных контурах можно делать независимо, а так как число таких шестиугольников макроскопически велико, то мы можем построить макроскопически большое число

<sup>11</sup> Алгоритм построения такого коллинеарного состояния можно, например, устроить следующим образом. Возьмём один из слоёв пироклорной структуры, перпендикулярный оси [111] (рисунок 15, снизу). В плоскости (111) лежат основания тетраэдров, половина из этих тетраэдров смотрит «вверх», половина - «вниз» относительно плоскости рисунка. Сами основания при этом формируют сеть треугольников с общими вершинами, называемую кагоме-структурой (в честь традиционного японского плетения из соломки), содержащую шестиугольные ячейки. Вместо расстановки спиновых векторов для построения коллинеарной структуры будем расставлять раскрашенные шары в узлы решётки: один цвет соответствует одной подрешётке, другой — противоположно ориентированной подрешётке. Начнём заполнение с одного из горизонтальных направлений в кагоме-плоскости (средний слой шестиугольников на рисунке 15) и заполним вершины шестиугольников в следующем порядке: шестиугольник со всеми красными вершинами, шестиугольник с вершинами чередующихся цветов, шестиугольник со всеми синими вершинами, шестиугольник с вершинами чередующихся цветов итд. Далее выберем одно из направлений под  $60^\circ$  к горизонтали (на рисунке — направление вправо-вверх) и для каждого из шестиугольников с чередующимися цветами вершин в исходной горизонтали продолжим заполнение вершин следующих в выбранном «наклонном» направлении шестиугольников чередующимися цветами. Это позволит заполнить все позиции в плоскости, соседями «одноцветных» шестиугольников в наклонном направлении оказываются шестиугольники, у которых 4 вершины одного цвета, а две — другого. После этого вершины тетраэдров, лежащие вне плоскости заполняются однозначно по условию нулевого полного спина: в каждом тетраэдре две вершины должны быть одного цвета, а две — другого. Этим заканчивается заполнение одного слоя. Следующие слои вдоль направления [111] могут быть получены, например, просто отражением относительно плоскости, проходящей через вершины тетраэдров, выступающих из плоскости рисунка. Полученная структура удовлетворяет требованию нулевого спина на каждом тетраэдре и является, следовательно, одной из структур с минимальной энергией для классического гейзенберговского антиферромагнетика на пироклорной решётке.

состояний с минимально возможной энергией. Такое вырождение приводит к тому, что такая модельная система должна оставаться в неупорядоченном макроскопически вырожденном состоянии вплоть до  $T=0$  несмотря на наличие сильного взаимодействия между спинами.

Такое состояние неупорядоченного магнетика при температурах ниже характерного масштаба межспиновых взаимодействий называют спиновой жидкостью (по аналогии с тем, что магнитно упорядоченное состояние является магнитным (спиновым) кристаллом). Формально такое состояние является парамагнитным.

Макроскопическое вырождение при  $T=0$  противоречило бы третьему началу термодинамики. В реальных системах оно снимается за счёт более слабых взаимодействий (взаимодействия с более далёкими соседями, с решёткой и так далее), однако температура упорядочения за счёт этих эффектов оказывается много меньше температуры Кюри-Вейса (например, в соединении со структурой шпинели  $ZnCr_2O_4$  при температуре Кюри-Вейса 380K упорядочение наступает только при 12.5K [21]). В то же время, тот факт, что магнитный порядок устанавливается не за счёт основного (самого сильного) обменного взаимодействия ближних соседей, а за счёт тонкого баланса различных более слабых взаимодействий приводит к возможности реализации экзотических магнитных структур и к богатым фазовым диаграммам таких систем.

## Двумерная модель Изинга

Существует упрощенная модель взаимодействия спинов, называемая моделью Изинга. В рамках этой модели в парном взаимодействии участвуют только z-компоненты спина  $\hat{H} = \tilde{J} \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z = J \sigma_1 \sigma_2$ , где изинговская переменная  $\sigma_i = \pm 1$ . Такой вид взаимодействия можно записать если имеется какое-то сильное анизотропное взаимодействие, из-за которого спин иона направлен в основном вдоль некоторого направления. Кроме того, многие задачи из других областей физики могут быть переформулированы на язык изинговской модели (например задача о поведении сорбированных на поверхность кристалла атомов сводится к двумерной модели Изинга).

Интересным свойством модели Изинга является то, что на квадратной двумерной решётке она полностью разрешима — то есть может быть абсолютно строго записана свободная энергия такой системы при произвольной температуре [17][22]:

$$F = -T \ln(2 \operatorname{ch}^2(J/T)) - \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} T \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \left[ \left(1 + \operatorname{th}^2(J/T)\right)^2 + 2 \operatorname{th}(J/T) \left(1 - \operatorname{th}^2(J/T)\right) (\cos \xi_1 + \cos \xi_2) \right] d\xi_1 d\xi_2 =$$

$$= -T \ln 2 - \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} T \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \left[ \operatorname{ch}^2\left(\frac{2J}{T}\right) + \operatorname{sh}\left(\frac{2J}{T}\right) (\cos \xi_1 + \cos \xi_2) \right] d\xi_1 d\xi_2$$

Особой точкой подынтегрального выражения является обращение в ноль выражения под логарифмом. В зависимости от знака параметра взаимодействия минимум этого выражения достигается при  $\cos \xi_1 = \cos \xi_2 = 1$  ( $J < 0$ ) или  $\cos \xi_1 = \cos \xi_2 = -1$  ( $J > 0$ ). В любом случае выражение может обратиться в ноль если:

$$\begin{aligned}
& ch^2\left(\frac{2J}{T}\right) - 2 sh\left(\frac{2|J|}{T}\right) = 0 \\
& \left( ch^2\left(\frac{J}{T}\right) + sh^2\left(\frac{|J|}{T}\right) \right)^2 - 4 ch\left(\frac{J}{T}\right) sh\left(\frac{|J|}{T}\right) = 0 \\
& (1 + th^2(J/T))^2 - 4 th(|J|/T)(1 - th^2(J/T)) = 0 \\
& (th^2(|J|/T) + 2 th(|J|/T) - 1)^2 = 0 \\
& th(|J|/T) = \sqrt{2} - 1
\end{aligned}$$

Видно, что выражение под логарифмом имеет вид полного квадрата, поэтому ноль этого выражения является единственной особой точкой. Эта особая точка соответствует фазовому переходу. Критическая температура этого перехода равна  $\frac{T_c}{|J|} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269$ .

Параметром порядка в двумерной модели Изинга является средняя намагниченность на узле решётки, установление порядка сопровождается появлением незатухающей парной корреляционной функции. Ниже критической температуры спонтанная намагниченность ферромагнитной модели Изинга [22]:

$$M = \left[ 1 - \frac{1}{sh^4\left(\frac{2J}{T}\right)} \right]^{1/8}.$$

Параметр порядка обращается в ноль в точке перехода — то есть происходит переход второго рода. Вблизи перехода  $M \propto (T_c - T)^{1/8}$ , критическая экспонента параметра порядка отличается от значения 1/2 в теории Ландау.

Параметр порядка и соответствующие критические индексы в изинговских магнетиках также изучались различными способами, например при помощи рассеяния нейтронов или мессбауэровской спектроскопии [23] (рисунок 16).

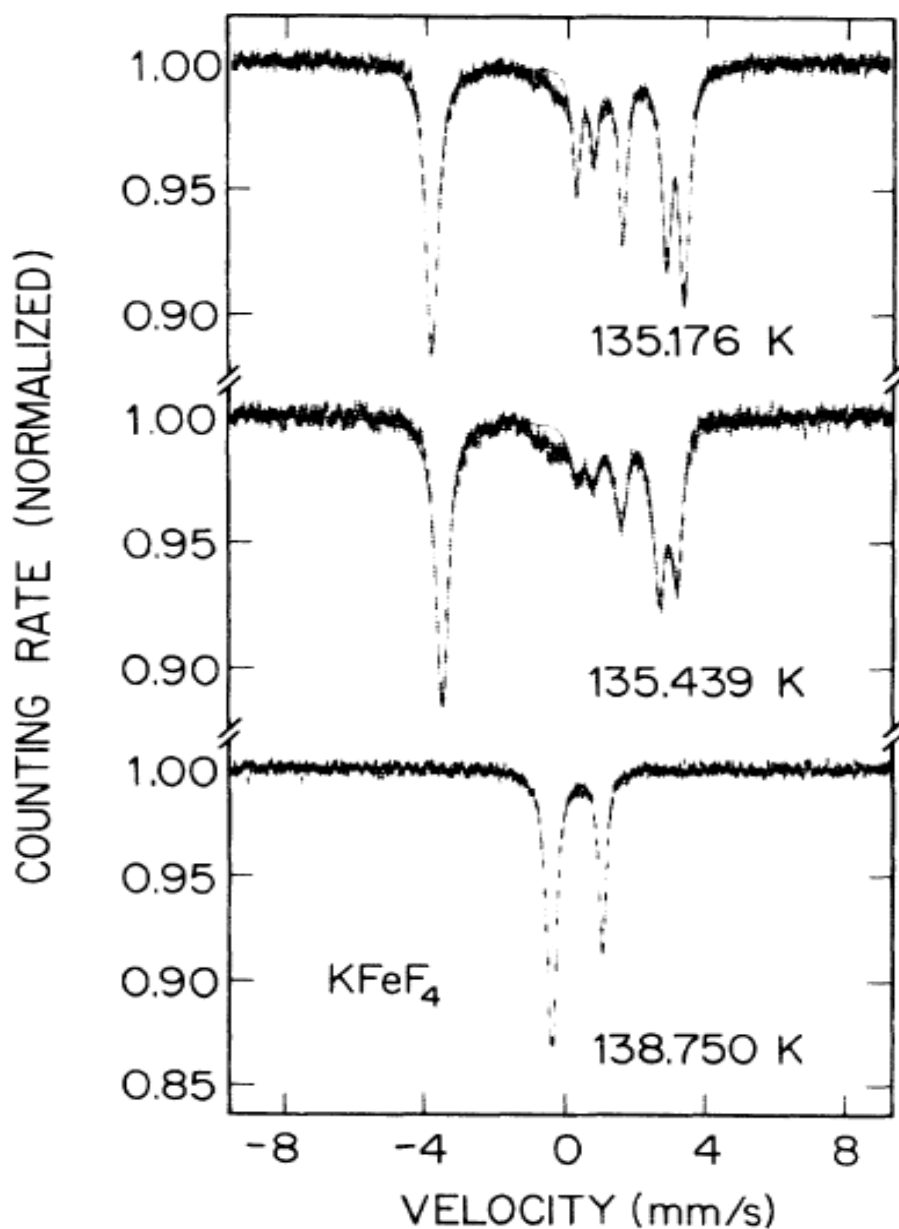


Рисунок 16: Мессбауэровские спектры квазидвумерного изинговского антиферромагнетика  $KFeF_4$  вблизи температуры перехода (135.79K). Изменение формы спектра и сдвиги линий связаны с возникновением и величиной параметра порядка. Из работы [23].

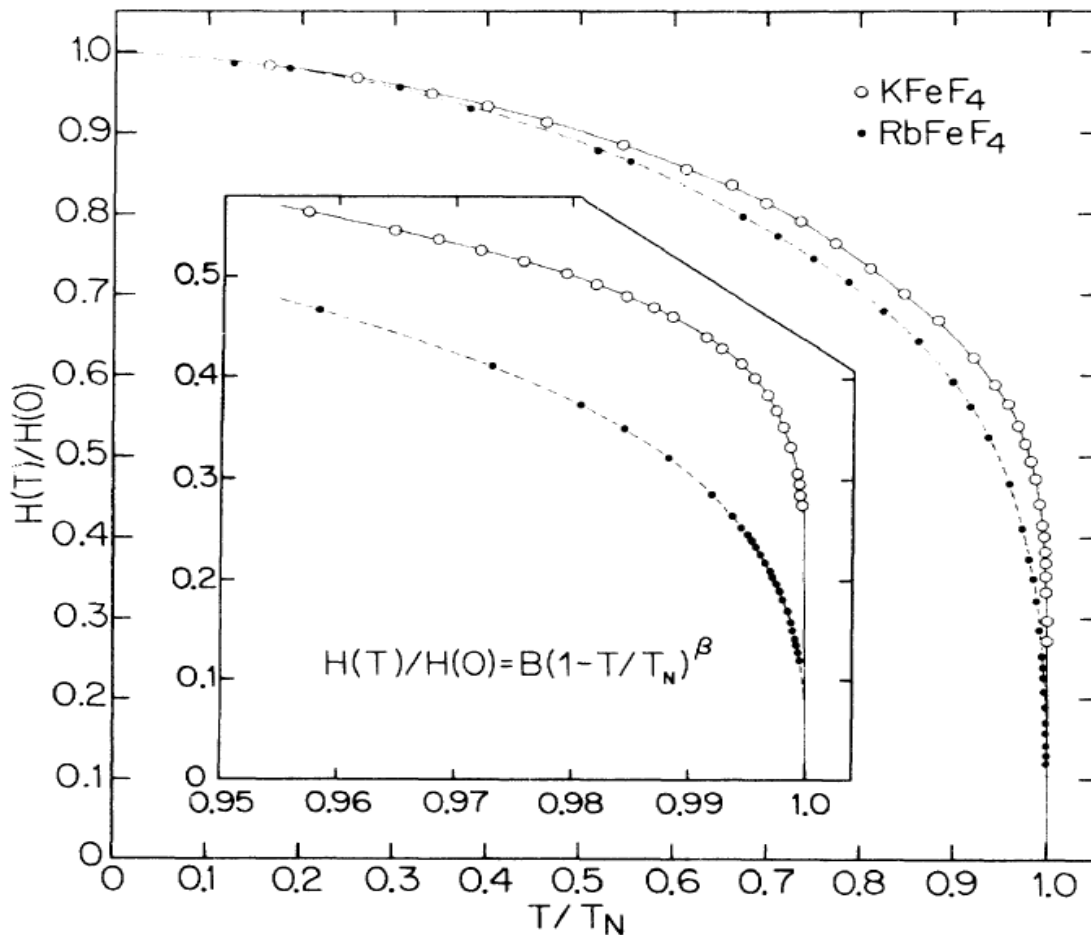


Рисунок 17: Зависимость от температуры сверхтонкого поля на ядре железа, измеренного методом мессбауэровской спектроскопии, от температуры для изинговских антиферромагнетиков  $KFeF_4$  и  $RbFeF_4$ . Из работы [23].

Например, представленные выше данные мессбауэровской спектроскопии [23] показывают, что пропорциональное параметру порядка сверхтонкое поле на ядре железа действительно следует степенному закону с показателем степени, равным 0.316 для  $RbFeF_4$  и 0.151 для  $KFeF_4$ . Эти значения близки к теоретическим предсказаниям 0.325 для трёхмерного изинговского магнетика и  $0.125=1/8$  для двумерного.

### «Спиновый лёд»

Модель Изинга может быть сформулирована и в трёхмерном случае, хотя точно она при этом не решается. При этом известно из различных расчётов, что на кубической решётке критическая экспонента для параметра порядка вблизи температуры перехода равна примерно  $1/3$  — то есть и в трёхмерном случае переход в изинговском магнетике отличается от теории Ландау (оставаясь при этом непрерывным фазовым переходом второго рода).

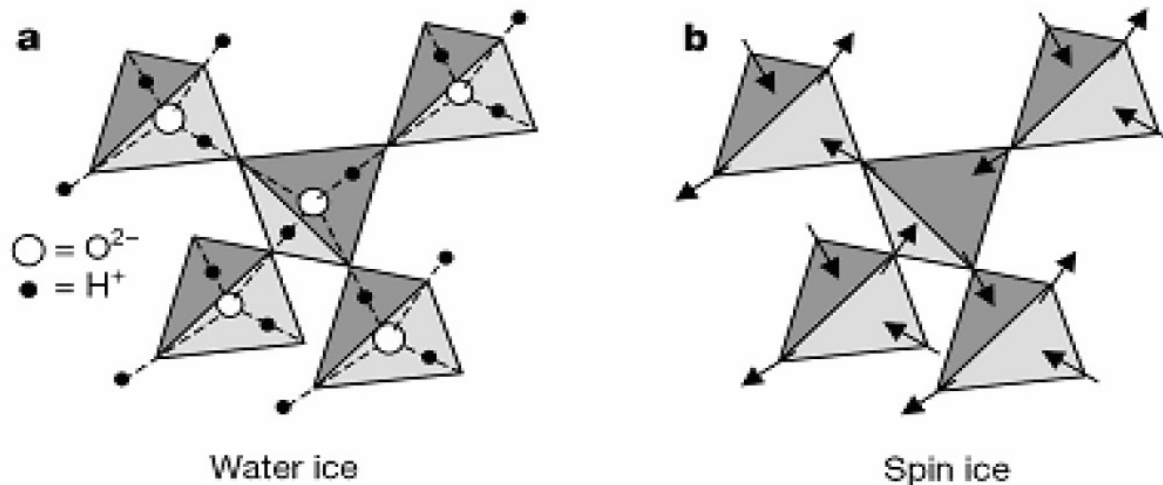


Рисунок 18: Аналогия между обычным льдом (слева) и изинговским ферромагнетиком на пирохлорной решётке (справа). Из статьи [24].

Рассмотрим здесь один интересный специальный случай изинговского магнетика: ферромагнетик на пирохлорной решётке, называемый иногда «спиновым льдом». Пирохлорная решётка представляет собой сеть тетраэдров с общими вершинами и относится к классу сильно фрустрированных решёток.

Если взаимодействие между классическими спинами на такой решётке подчиняется гейзенберговской модели (считаем, что взаимодействуют только ближайшие соседи), то, как мы это уже делали ранее, можно записать для энергии

$$E = J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j = J \sum_{\text{tetr}} \sum_{\langle i, j \rangle \subset \text{tetr}} \vec{S}_i \vec{S}_j = \frac{J}{2} \sum_{\text{tetr}} \left( S_{\Sigma}^2 - \sum_{i \in \text{tetr}} S_i^2 \right) = \frac{J}{2} \sum_{\text{tetr}} S_{\Sigma}^2 + \text{const} .$$

Мы перешли от суммирования по всем парам к суммированию по тетраэдрам и суммированию внутри каждого тетраэдра,  $S_{\Sigma}$  - это полный спин на тетраэдре. Таким образом, все конфигурации с одинаковым по модулю полным спином на каждом тетраэдре имеют одну энергию.

Изинговская модель на такой решётке оказывается устроена немного экзотично — локальные оси анизотропии для спинов в вершинах тетраэдра не совпадают и направлены вдоль прямых, проведённых из центра тетраэдра через соответствующую вершину. В этом случае оказывается, что и для ферромагнитного взаимодействия спинов невозможно выбрать единственное состояние с наименьшей энергией. Подчеркнём специфику этой ситуации — хотя каждый спин описывается переменной изинговского типа, оси, вдоль которых направлены изинговские спины, смотрят в различных направлениях для всех вершин выбранного тетраэдра. Максимальному выигрышу в энергии межспинового взаимодействия (максимальному спину на тетраэдре) соответствует ориентация спинов в которой два спина смотрят внутрь тетраэдра, а два — наружу. В такой конфигурации на тетраэдре возникает полный спиновый момент направленный вдоль прямой соединяющей противоположные рёбра тетраэдра. При этом при переходе в соседний тетраэдр информация о преимущественном направлении спинов в предыдущем тетраэдре теряется — её невозможно восстановить по их единственному общему спину. Поэтому на больших расстояниях корреляция теряется и система не упорядочивается: все структуры, удовлетворяющие «правилу льда» (два спина направлены внутрь тетраэдра, два — наружу) имеют одинаковую энергию.

Возникающий беспорядок полностью аналогичен обычному льду, в котором на один атом

кислорода в кубической решётке приходится два атома водорода. Атомы кислорода занимают позиции в центрах тетраэдров, а атомы водорода обеспечивают связь между атомами кислорода. При этом между каждой парой атомов кислорода может быть всего один атом водорода, что приводит к формированию «правила льда», эквивалентного сформулированному выше правилу «два внутрь, два наружу» для изинговского магнетика. В рамках одной молекулы воды (внутри одного тетраэдра) возможно  $C_4^2=6$  расположений атомов водорода. Вероятность того, что данная ориентация «разрешена» «правилом льда» можно оценить из тех соображений, что в соседней молекуле (соседнем тетраэдре) это направление свободно с вероятностью  $2/4=1/2$  и, следовательно, вероятность допустимости данной ориентации примерно  $(1/2)^2=1/4$ . Тогда полное число конфигураций для  $N$  молекул  $(6 \times 1/4)^N$ , что приводит к энтропии  $R \ln(3/2)$  на молекулу или  $\frac{R}{2} \ln(3/2)$  на атом водорода, остающейся и при нулевой температуре. Такая избыточная энтропия водяного льда экспериментально измерялась [25].

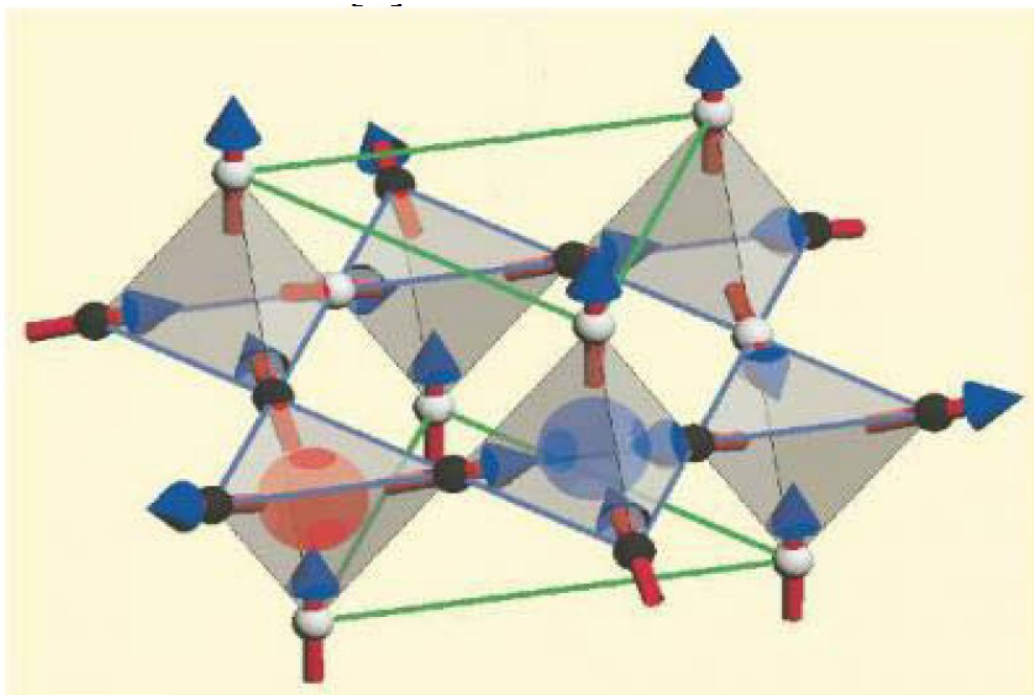


Рисунок 19: Образование "монополя" при перевороте спина в "спиновом льде". Из статьи [24].

Со «спиновым льдом» связана интересная возможность создать возбуждение, формально эквивалентное магнитному монополю [26]. При перевороте одного из спинов, нарушающем «правило льда», в один из соседних тетраэдров «входит» три спиновых вектора, а «выходит» один, в другом, наоборот, «входит» один, а «выходит» три. Если представить себе магнитный диполь (магнитный момент в узле решётки) как пару магнитных зарядов, то в основном состоянии суммарный магнитный заряд каждого тетраэдра нулевой (по правилу «два внутрь — два наружу» в каждом тетраэдре присутствует по паре зарядов каждого знака), а при перевороте спина в соседних тетраэдрах возникнут суммарные ненулевые магнитные заряды разных знаков. Благодаря фрустрации решётки (обеспечивающей потерю корреляций и отсутствие порядка) эти «заряды» получают возможность передвигаться по кристаллу: перевернув спин в одном из узлов тетраэдра, содержащего «магнитный заряд», мы можем восстановить «правило льда» на этом тетраэдре, но (конечно же) нарушить его на следующем. Полученное состояние будет иметь ту же энергию, что и исходное. Поэтому «магнитные заряды» оказываются свободными.