

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Фізичний факультет

В.О. Андреев

**ДОДАТКОВІ РОЗДІЛИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ:  
МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН**

Навчальний посібник

Київ 2017

УДК 5376  
ББК 22.31

Рецензенти:

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету  
(протокол № від червня 2017 року)*

**Андрєєв В. О.**

Додаткові розділи статистичної фізики: магнітні властивості речовин:  
Навчальний посібник. - Київ, 2023. - \_\_ с.

Викладено основоположні питання фізики магнетиків. Розглянуто питання про походження та опис магнетизму та застосування методів статистичної фізики для його опису на базі напівкласичних та квантових моделей.

Для студентів, аспірантів, викладачів, наукових співробітників.

УДК 5376  
ББК 22.31

## Передмова

Даний посібник призначений для поглиблень знань студентів у галузі застосування методів механіки та квантової статистичної фізики та до опису магнетизму речовин.

Той факт, що речовина суттєво впливає на магнітне поле відомий студентам з курсів електрики та електродинаміки. Але послідовний опис магнетизму речовин може здійснювати тільки на базі квантової механіки, квантової теорії твердого тіла та квантової статистичної фізики. Тому у нормативному курсі «Термодинаміка та статистична фізика» питання магнетизму не можуть бути розглянуті з достатньою глибиною. З іншого боку, саме магнетизм речовин дає важливі результати, які підтверджують гіпотези, які лежать в основі статистичної фізики і можливості опису результатів експериментів за її допомогою.

Існують багато книг присвячених опису магнетизму речовин, але вони здебільше підходять для викладання великих спеціальних курсів. В цьому посібнику автор стисло освітлює питання про класифікацію магнетиків та можливості опису їх властивостей на базі термодинамічних, напівкласичних та квантових моделей

Посібник призначений для студентів та аспірантів, які вивчають курси квантової механіки, статистичної фізики та термодинаміки, квантової теорії твердого тіла.

3MCT

## ЗМІСТ

1. МАКРОСКОПІЧНИЙ ОПИС МАГНЕТИКІВ.....	3
1.1 Макроскопічний опис магнетиків та їх класифікація у електродинаміці суцільного середовища .....	3
1.2 Термодинамічний опис магнетиків.....	6
2. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТ ІДЕАЛЬНИХ МАГНЕТИКІВ У НЕВИРОДЖЕНИХ СИСТЕМАХ .....	15
2.1 Напівкласичний розгляд ідеального парамагнетика на прикладі молекулярного газу .....	15
2.2 Напівкласичний розгляд ідеального діамагнетика для системи з невзаємодіючих атомів .....	20
2.3 Квантовий опис станів ізольованого атому .....	22
2.4 Парамагнетизм газу атомів при врахуванні квантування їх рівнів енергії. Формула Бріллюена.....	28
2.5 Парамагнетизм домішкових частинок у кристалі при врахуванні квантування їх рівнів енергії .....	31
2.6 Діамагнетизм квантового газу атомів.....	31
3. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИРОДЖЕНОГО ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ ЕЛЕКТРОНІВ У МЕТАЛАХ.....	33
3.1 Спектр енергій електрону при наявності магнітного поля. ....	33
3.2 Загальні вирази для обчислення магнітного моменту електронного газу за допомогою великого канонічного розподілу .....	36
3.3 Магнітний момент виродженого електронного газу при малих значеннях магнітного поля. Парамагнетизм Паулі та діамагнетизм Ландау. ....	38
3.4 Ефект Де Гааза – Ван Альфена. Квазікласичний опис руху електронів. Формула Онзагера. ....	43
3.5 Оцінка залежності хімічного потенціалу від магнітного поля при $T \rightarrow 0$ .....	49
4. МОДЕЛЬ ГАЙЗЕНБЕРГА ДЛЯ ОПИСУ ФЕРОМАГНЕТИКІВ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІОНІВ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	54
4.1 Оцінка температури Кюрі за теорією молекулярного поля Вейса та її наслідки .....	54
4.2 Модель Гайзенберга .....	55
4.3 Спінові хвилі при $Sn = 12$ .....	61
4.4 Спінові хвилі при $Sn > 1$ .....	64

ДОДАТКИ .....	70
1. Обчислення деяких інтегралів, що містять кути Ейлера та спряжені до них узагальнені імпульси.....	70
2. Теорема Вігнера - Еккарта.....	73
3 Формула Ейлера-Маклорена .....	74
ЛІТЕРАТУРА.....	76

# 1. МАКРОСКОПІЧНИЙ ОПИС МАГНЕТИКІВ

## 1.1 Макроскопічний опис магнетиків та їх класифікація у електродинаміці суцільного середовища

Магнетики це речовини, які мають властивість змінювати магнітне поле. У зв'язку з чим виникають нові магнітні явища. Макроскопічний підхід для їх опису базується на рівняння Максвелла. Ці рівняння отримуються усередненням «мікроскопічних рівнянь» Максвелла-Лоренца, які мають місце у теорії поля у вакуумі.

Рівняння Максвелла розглядаються у електродинаміці суцільного середовища і мають вигляд:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1.1)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.1.2)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad (1.1.3)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad (1.1.4)$$

де  $\rho$  та  $\mathbf{j}$  – густини сторонніх струмів.  $\mathbf{E}$  та  $\mathbf{H}$  – вектори напружностей усереднених електричного та магнітного полів, а  $\mathbf{D}$  та  $\mathbf{B}$  – вектори індукції усереднених електричного та магнітного полів, які пов'язані з векторами  $\mathbf{E}$  та  $\mathbf{H}$  співвідношеннями

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{p}, \quad (1.1.5)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{m}, \quad (1.1.6)$$

де  $\mathbf{p}$  та  $\mathbf{m}$  – усередненні величини густини електричного та магнітного дипольних моментів середовища, які називають векторами поляризації та намагніченості. пов'язані зі зв'язаними зарядами та струмами.

За своїми властивостями «мікроскопічні поля»  $\mathbf{E}$  та  $\mathbf{H}$  ближче всього до макроскопічних полів напруженості електричного поля  $\mathbf{E}$  та магнітної індукції  $\mathbf{B}$ .

Зокрема сила, що діє на внесений у середовище сторонній заряд  $q$  визначається виразом

$$\mathbf{F} = q \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right), \quad (1.1.7)$$

При заданих розподілах сторонніх струмів та зарядів система рівнянь Максвелла містить чотири невідомих вектори  $\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{D}, \mathbf{B}$  (або  $\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{p}, \mathbf{m}$ ) і не є замкненою. Тому при розрахунках до системи рівнянь Максвелла додають *матеріальні рівняння*, які визначають зв'язок між векторами  $\mathbf{p}, \mathbf{m}$  та  $\mathbf{E}, \mathbf{H}$ .

При постійних електричних та магнітних полях система рівнянь Максвелла розбивається на дві групи рівнянь. Рівняння, які містять магнітні поля мають вигляд

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad (1.1.8)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad (1.1.9)$$

В цьому випадку специфічні властивості конкретного магнетика визначаються матеріальними рівняннями  $\mathbf{B} = \mathbf{B}(\mathbf{H})$ , які і використовують для класифікації магнетиків. У якості таких рівнянь можна використати феноменологічні співвідношення, подібно до того, як у механіці суцільного середовища використовують закон Гука або закон Паскаля, які встановлені з результатів вимірювань.

Експерименти показують, що існують магнетики, для яких вектори намагніченості зникають у відсутності зовнішнього поля і, у випадку постійних полів,

$$\mathbf{m} = \chi \mathbf{H}, \quad (1.1.10)$$

де  $\chi$  - магнітна сприйнятливість.

Тоді

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (1.1.11)$$

де  $\mu$  –магнітної проникності, який пов'язана з магнітною сприйнятливістю співвідношенням

$$\mu = 1 + 4\pi\chi, \quad (1.1.12)$$



У випадку кристалів  $\chi$  та  $\mu$ , слід замінити на тензори  $\hat{\chi}$  та  $\hat{\mu}$ , які називають *тензорами магнітної сприйнятливості та магнітної проникності*, відповідно.

Зауважимо, що  $\chi$  та  $\mu$  можуть залежати від магнітного поля, тому зв'язок між  $\mathbf{B}$  та  $\mathbf{H}$  не обов'язково лінійний.

Речовини для яких  $\chi > 0$ ,  $\mu > 1$  називають *парамагнетиками*. Характерні значення молярної магнітної сприйнятливості парамагнетиків  $\sim 10^{-6} - 10^{-3}$  (лужні метали, молекулярний кисень).

Речовини для яких  $\chi < 0$ ,  $\mu < 1$  називають *діамагнетиками*. Характерні значення молярної магнітної сприйнятливості діамагнетиків  $\sim 10^{-6}$  (інертні гази).

Існують також речовини в яких існує спонтанна намагніченість, яка не дорівнюється нулю при відсутності зовнішнього магнітного поля. Прикладом таких речовин є феромагнетики, антиферомагнетики та інші.

Зауважимо, що така класифікація за значеннями  $\chi$  та  $\mu$  є умовною, бо не відбиває фізики процесів, які приводять до діамагнетизму та парамагнетизму (так само, як при визначенні напівпровідників потрібно користуватись не значенням провідності, а її температурною залежністю, яка відбиває структуру енергетичних зон). Але для більш детальної класифікації потрібно розглядати певні моделі утворення  $\chi$  та  $\mu$ .

При вказаних розрахунках класична теорія зустрічається з непереборними труднощами, бо у межах послідовної класичної теорії у стані термодинамічної рівноваги система частинок, магнетизму речовин взагалі не повинно існувати.

Дійсно, згідно до класичної механіки, для системи заряджених частинок у постійному магнітному полі функція Гамільтона має вигляд

$$H = \sum_j \frac{1}{2m_j} \left( \mathbf{p}_j - \frac{q_j}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 + \sum_{i < j} V(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1.1.13)$$

де  $m_j$ ,  $q_j$ ,  $\mathbf{p}_j$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $V$  – маса та заряд  $j$ -ї частинки,  $\mathbf{A}$ ,  $V$  векторний потенціал магнітного поля та енергія взаємодії між частинками.

Вільна енергія за класичним канонічним розподілом визначається виразом

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (1.1.14)$$

А у вираз для статистичного інтегралу  $Z$  компоненти векторного потенціалу  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$  входять через інтеграли

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2m_j k_B T} \left(p_{jx} - \frac{q_j}{c} A_x(\mathbf{r}_j)\right)^2\right) d^3 p_{jx} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2m_j k_B T} (p'_{jx})^2\right) d^3 p'_{jx}, \quad (1.1.15)$$

Значення цих інтегралів не залежать від векторного потенціалу. Таким чином, вільна енергія і разом з нею всі інші термодинамічні потенціали не будуть залежати від магнітного поля. Намагніченість системи частинок буде відсутнім. Це твердження носить назву теореми Борна - Ван Льовен.

Якщо припустити, що частинки мають власні магнітні моменти, то у класичній електродинаміці ці моменти повинні бути зв'язані з внутрішніми струмами співвідношеннями типу

$$\mathbf{m} = c \int [\mathbf{r} \times \mathbf{j}_{\text{вн}}] dv, \quad (1.1.16)$$

Внутрішні струми є замкненими, тобто повинні мати місце випромінювання електромагнітних хвиль і така система не може бути рівноважною.

Питання про виникнення намагніченості може бути розв'язане лише у межах квантової теорії. Але у деяких випадках, можна застосовувати «напівкласичний» підхід, при якому ці питання оминаються.

Застосовуючи цей підхід можна поглибити розуміння класифікації магнетиків підходячи до неї з точки зору термодинамічного моделювання.

## 1.2 Термодинамічний опис магнетиків

Для опису властивостей магнетиків за допомогою рівноважної термодинаміки необхідно визначити термодинамічну систему (тобто визначити,

які параметри вважаються внутрішніми, а які задані зовнішніми) і знайти вираз для опису роботи, яка здійснюється над системою зовні.

Магнітне поле само по собі не виконує роботу. Це пов'язано з тим, що обумовлена магнітним полем частина сили Лоренца завжди є перпендикулярною до швидкості частинки. Але зміна магнітного поля пов'язана з роботою над середовищем. Зміна магнітного поля індукує в середовищі електричне поле, яке за проміжок часу  $dt$  виконує роботу

$$dA = dt \int \mathbf{j} \mathbf{E} dV, \quad (1.2.1)$$

З рівнянь Максвелла випливає, що густину струму можна подати у вигляді

$$\mathbf{j} = \frac{c}{4\pi} \operatorname{rot} \mathbf{H}, \quad (1.2.2)$$

таким чином

$$dA = \frac{cdt}{4\pi} \int \mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H} dV, \quad (1.2.3)$$

Якщо використати формулу векторного аналізу

$$\mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{E} - \operatorname{div}[\mathbf{E} \times \mathbf{B}], \quad (1.2.4)$$

то вираз (1.2.3) отримає вигляд

$$dA = \frac{cdt}{4\pi} \int \mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{E} dV - \frac{cdt}{4\pi} \int [\mathbf{E} \times \mathbf{B}] d\mathbf{S}, \quad (1.2.5)$$

Інтеграл по достатньо далекій поверхні дорівнюється нулеві. Інтеграл по об'єму можна перетворити за допомогою рівняння Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.2.6)$$

тоді

$$dA = \frac{cdt}{4\pi} \int \mathbf{H} \left( -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) dV = -\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} d\mathbf{B} dV, \quad (1.2.7)$$

Оскільки  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{m}$  то роботу, що виконується над системою за рахунок зміни енергії зовнішніх джерел, які підтримують сторонні струми, можна записати у вигляді

$$dW = -dA = d\left(\frac{H^2}{8\pi}\right)dV + \mathbf{H}d\mathbf{m}dV, \quad (1.2.8)$$

Перший член у виразі (1.2.8) можна інтерпретувати, як роботу зовнішніх сил, по створенню магнітного поля у вакуумі, а другий – як роботу, що пов’язана зі зміною енергії системи що пов’язана з намагніченням магнетика. Якщо знехтувати впливом зміни межових умов при внесенні магнетика у магнітне поле, то можна вважати ці члени незалежними. Якщо при цьому виключити з системи струми, які утворюють поле  $\mathbf{H}$  (тобто прийняти, що вони контролюються зовні), то перший член можна відкинути і, для розгляду термодинамічних властивостей однорідного магнетика, можна покласти

$$dW = HdM, \quad (1.2.9)$$

Враховуючи цей вираз для  $dW$  для випадку, коли магнетик являє собою ізотропну однорідну рідину, або газ, можна записати головне рівняння термодинаміки рівноважних процесів у наступному вигляді

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + HdM, \quad (1.2.10)$$

де

$$U = U(S, V, N, M), \quad (1.2.11)$$

- внутрішня енергія магнетика, яка залежить від ентропії ( $S$ ), об’єму ( $V$ ), кількості частинок ( $N$ ) та магнітного моменту ( $M$ ).

Оскільки, що  $dU$  є повний диференціал, отримуємо вирази для температури ( $T$ ), тиску ( $P$ ), хімічного потенціалу ( $\mu$ ), та напруженості магнітного поля ( $H$ ), у вигляді функцій від  $S, V, N, M$

$$T(S, V, N, M) = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad (1.2.12)$$

$$P(S, V, N, M) = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad (1.2.13)$$

$$\mu(S, V, N, M) = \frac{\partial U}{\partial N}, \quad (1.2.14)$$

$$H(S, V, N, M) = \frac{\partial U}{\partial M}, \quad (1.2.15)$$

Оскільки  $U(S, V, N, M)$  є екстенсивною функцією від екстенсивних параметрів, то ця функція є однорідною функцією першого порядку за Ейлером. Тому за теореми Ейлера для таких функцій

$$U = T(S, V, N, M)S - P(S, V, N, M)V + \mu(S, V, N, M)N + H(S, V, N, M)M, \quad (1.2.16)$$

Виходячи з виразу для  $U(S, V, N, M)$  та властивості однорідності за допомогою перетворень Лежандра можна побудувати 15 термодинамічних потенціалів і записати співвідношення Дюгема-Гіббса

$$SdT - VdP + Nd\mu + MdH = 0, \quad (1.2.17)$$

Застосування того чи іншого потенціалу залежить від конкретної задачі, тобто від того, які параметри термодинамічної системи вважають зовнішніми та зовнішніми.

Наведемо вирази для деяких важливі термодинамічних потенціалів, які будуть використовуватись у подальшому.

Вільна енергія  $F(T, V, N, H)$ .

$$F = U - TS - HM = -PV + \mu N, \quad (1.2.18)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + HdM, \quad (1.2.19)$$

$$S(T, V, N, H) = \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (1.2.20)$$

$$P(T, V, N, H) = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (1.2.21)$$

$$\mu(T, V, N, H) = \frac{\partial F}{\partial N}, \quad (1.2.22)$$

$$M(T, V, N, H) = \frac{\partial F}{\partial H}, \quad (1.2.23)$$

Потенціал Гіббса  $G(T, P, N, H)$

$$G = U - TS + PV - HM = \mu N, \quad (1.2.24)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN - MdH, \quad (1.2.25)$$

$$S(T, P, N, H) = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad (1.2.26)$$

$$V(T, P, N, H) = \frac{\partial G}{\partial P}, \quad (1.2.27)$$

$$\mu(T, P, N, H) = \frac{\partial G}{\partial N}, \quad (1.2.28)$$

$$M(T, P, N, H) = \frac{\partial G}{\partial H}, \quad (1.2.29)$$

Великий потенціал  $\Omega(T, V, \mu, H)$

$$\Omega(T, V, \mu, H) = U - TS - HM = -PV, \quad (1.2.30)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu - MdH, \quad (1.2.31)$$

$$S(T, V, \mu, H) = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad (1.2.32)$$

$$P(T, V, \mu, H) = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}, \quad (1.2.33)$$

$$N(T, V, \mu, H) = \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (1.2.34)$$

$$M(T, V, \mu, H) = \frac{\partial \Omega}{\partial H}, \quad (1.2.35)$$

Оскільки диференціали для всіх термодинамічних потенціалів є повними, то існують співвідношення Максвелла, які випливають з рівності мішаних похідних. Зокрема, якщо використати співвідношення Максвелла для вільної енергії, то можна отримати співвідношення

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{TNV} = -\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{TNH}, \quad (1.2.36)$$

а з потенціалу Гіббса

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{TNP} = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{TNH}, \quad (1.2.37)$$

Таким чином, з термодинаміки випливають можливості магнітострикції, коли при зміні намагнічування змінюються лінійні розміри магнетику, та магнітопружного ефекту (ефект Віллари), який є оберненим до магнітострикції. Магнітострикція приводить до генерації ультразвуку та гіперзвуку і це інколи пояснює шум від трансформаторів та дроселів.

При фіксованих значеннях об'єму та кількості частинок головне рівняння рівноважної термодинаміки головне рівняння термодинаміки магнетику отримує вигляд

$$dU = TdS + HdM, \quad (1.2.38)$$

По формі це рівняння співпадає з виразом для немагнітного газу або рідини зі сталою кількістю частинок

$$dU = TdS - PdV, \quad (1.2.39)$$

таким чином, багато термодинамічних співвідношень для магнетику можна отримати з відомих з курсу ТСФ співвідношень для немагнітного газу або рідини флюїду зі сталою кількістю частинок при заміні  $P \rightarrow -H$  і  $V \rightarrow M$ . Деякі з них подані у наступній таблиці:

Немагнітний флюїд	Магнетик
$dU = TdS - PdV$	$dU = TdS + HdM$
$C_P - C_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{PN}^2 / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{TN}$	$C_H - C_M = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_T$
$\frac{C_P}{C_V} = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$	$\frac{C_H}{C_M} = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T / \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$
$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$	$\left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = -T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M + H$
$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{C_{PM}} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = -\frac{1}{C_M} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$

З співвідношення

$$\left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = -T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M + H \quad (1.2.40)$$

впливає, що рівняння стану  $U = U(T, V, N, M)$  та  $H(T, V, N, M)$  не є незалежними, і це можна використати для термодинамічного моделювання системи

Розглянемо таке моделювання для випадку, коли концентрація частинок, які дають внесок у намагніченість, є малою.

При малих концентраціях для внутрішньої енергії *ідеального газу* у відсутності магнітного поля має місце закон Джоуля

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_{TN} = 0. \quad (1.2.41)$$

Якщо покласти  $V = Na^3$ , де  $a$  – середня відстань між частинками, то  $\left(\frac{\partial U_0}{\partial a}\right)_{TN} = 0$ . Це наводить на думку про відсутність взаємодії між частинками у ідеальному газі. Тоді можна припустити, що

$$U_0 = Nu_0(T). \quad (1.2.42)$$

При цьому, з умови сумісності калоричного та термічного рівнянь стану випливає, що

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = 0, \quad (1.2.43)$$

Тобто, при  $V = \text{const}$ ,

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}. \quad (1.2.44)$$

Звідки отримуємо

$$V = f\left(\frac{P}{T}\right). \quad (1.2.45)$$

Хоч вигляд функції  $f(x)$  з термодинаміки отримати не можливо, отриманий з закону Джоуля вираз (1.2.45) не протирічить термічному рівнянню стану, яке відоме з експерименту

$$V = Nk_B \frac{T}{P}. \quad (1.2.46)$$



Припустимо, що для розрідженої системи магнітних частинок внутрішню енергію можна записати у вигляді

$$U = U_0 + U', \quad (1.2.47)$$

і покласти, що

$$U' = Nu'(T). \quad (1.2.48)$$

Тоді аналогом закону Джоуля буде співвідношення

$$\left( \frac{\partial U'}{\partial M} \right)_{TN} = 0, \quad (1.2.49)$$

При цьому, з (1.2.40), впливатиме, що

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right). \quad (1.2.50)$$

Співвідношення (1.2.50) можна узгодити із законом Кюрі для парамагнетиків

$$M = C \frac{H}{T}, \quad (1.2.51)$$

та ефектом насичення  $M = M_{max}$  при великих полях, якщо прийняти, що, при малих  $x$ , залежність  $f(x)$  є лінійною, а, при великих  $x$ ,  $f(x) = M_{max}$ .

Таким чином, для *ідеального парамагнетика* можна покласти, що

$$M = M_{max} L\left(\frac{m_0 H}{k_B T}\right), \quad (1.2.52)$$

Функцію  $L(x)$  називають *функцією Ланжевена*. Але з термодинаміки не можливо знайти її вигляд та знайти зв'язок між параметрами  $M_{max}$  та  $m_0$ .

Якщо скористатися виразом, який наведено у таблиці, то можна обчислити зміну температури при адіабатному розмагнічуванні ідеального парамагнетика.

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{M_{max}}{C_M} L' \frac{m_0 H}{k_B T^2}, \quad (1.2.53)$$

де

$$L' = \frac{dL}{dx} \geq 0. \quad (1.2.54)$$

Таким чином, при адіабатному зменшенні поля  $H$  *ідеальний парамагнетик* повинен охолоджуватись.

При великих значеннях  $x = \frac{m_0 H}{k_B T}$ ,  $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$  буде малим, Оскільки в цій області  $L' = 0$ , але у області де справедливий закон Кюрі

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{M_{max} m_0}{C_M T^2} H. \quad (1.2.55)$$

Оскільки  $\frac{m_0 H}{k_B T} \ll 1$  то, для парамагнітного газу, цей ефект буде малим. Але якщо розглянути систему домішкових парамагнітних частинок у твердому тілі і згадати, що для твердого тіла має місце закон Дебая, слід покласти  $C_M = \sigma T^3$ , тоді

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{M_{max} m_0}{\sigma C_M T^5} H. \quad (1.2.56)$$

Таким чином, якщо такий парамагнетик попередньо охолодити до температури  $T \sim 1 \text{ K}$ , за допомогою адіабатного розмагнічування можна знижувати температуру далі. Цей метод охолодження дозволяє досягти температур  $T \sim 10^{-1} - 10^{-3} \text{ K}$ .

## 2. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТ ІДЕАЛЬНИХ МАГНЕТИКІВ У НЕВИРОДЖЕНИХ СИСТЕМАХ

Розглянемо випадок систем, що складаються з частинок, які здебільш знаходяться на великих відстанях одна від іншої. При цьому будемо вважати, що кореляції між їх положеннями та одночастинковими станами відсутні. Так що магнітні властивості визначаються властивостями окремих частинок. Це відповідає моделі *ідеального магнетика*, яка розглядалась у попередньому розділі з точки зору термодинаміки.

Прикладом таких систем може бути газ з магнітних частинок, або система магнітних домішок у кристалічній матриці. Магнітний момент частинки може бути сталим, або індукованим при вмиканні магнітного поля. Важливо, що в обох випадках для опису системи можна опису можна застосовувати наближення невинродженого газу.

### 2.1 Напівкласичний розгляд ідеального парамагнетика на прикладі молекулярного газу

Розглянемо ідеальний газ з  $N$  однакових молекул, який знаходиться в однорідному магнітному полі з напруженістю  $\mathbf{H}$ . Будемо вважати, що кожна молекула має власний магнітний момент, походження якого при напівкласичному розгляді не обговорюється. Вважатимемо також, що напрямок цього моменту пов'язаний з вісями молекули. Тому власні магнітні моменти мають однакову величину  $m_0$ , але різну орієнтацію.

Позначимо через  $\mathbf{m}_j$  власний магнітний дипольний момент  $j$ -тої молекули і запишемо функцію Гамільтона такого газу у вигляді<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Для систем такого типу магнітна сприйнятливість має дуже малу величину, тому, вслід за іншими авторами, будемо нехтувати відмінністю  $\mathbf{B}$  від  $\mathbf{H}$ .

$$H = H_N^{(0)} - \sum_{j=1}^N m_j H = H_N^{(0)} - \mathbf{M}H, \quad (2.1.1)$$

де  $H_N^{(0)}$  - функція Гамільтона за відсутності поля, а

$$\mathbf{M} = \sum_{j=1}^N \mathbf{m}_j, \quad (2.1.2)$$

повний магнітний момент.

Якщо прийняти, що рух частинок можна описати законами класичної фізики і застосувати канонічний розподіл, то середнє значення  $\mathbf{M}$  можна подати у вигляді

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathbf{M} e^{-\beta(H_N^{(0)} - \mathbf{M}H)} d\Gamma_N, \quad (2.1.3)$$

де  $\beta = 1/k_B T$ , а

$$Z_N = \int e^{-\beta(H_N^{(0)} - \mathbf{M}H)} d\Gamma_N. \quad (2.1.4)$$

З формул (2.1.3), (2.1.4) випливає, що, у відповідності до термодинаміки,

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{\beta} \nabla_H \ln Z_N = -\nabla_H F, \quad (2.1.5)$$

де  $\nabla_H = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial H_x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial H_y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial H_z}$ , а  $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N$  - вільна енергія.

Будемо вважати, що магнітне поле спрямовано вздовж висі  $\mathbf{Z}$ , тобто  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ , тоді з симетрії системи випливає, що середнє значення  $\mathbf{M}$  також буде спрямованим по висі  $\mathbf{Z}$ , тобто можна покласти  $\langle \mathbf{M} \rangle = (0, 0, M)$ , де

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}. \quad (2.1.6)$$

Таким чином для дослідження магнетизму системи потрібно визначити вільну енергію, яка подається через статистичний інтеграл  $Z_N$  при наявності магнітного поля.

При обчисленні  $Z_N$  звернемо увагу на те, що

$$H_N^{(0)} - \mathbf{mH} = \sum_{j=1}^N (H_{1j}^{(0)} - \mathbf{m}_j \mathbf{H}), \quad (2.1.7)$$

де  $H_{1j}^{(0)}$  - функція Гамільтона  $j$ -тої молекули за відсутності поля. Оскільки всі молекули однакові, то, у термодинамічній границі,

$$Z_N = \int e^{-\beta \sum_{j=1}^N (H_{1j}^{(0)} - \mathbf{m}_j \mathbf{H})} d\Gamma_N = Z^N, \quad (2.1.8)$$

де  $Z$  - «одночастинковий статистичний інтеграл». Одночастинкові функції Гамільтона за відсутності поля складаються з частин, що описують поступальний рух молекули як цілої ( $H_{1п}^{(0)}$ ), коливні рухи атомів молекули ( $H_{1к}^{(0)}$ ) та обертання молекули, як цілої, ( $H_{1об}^{(0)}$ ), і мають вигляд

$$H_1^{(0)} = H_{1п}^{(0)} + H_{1к}^{(0)} + H_{1об}^{(0)}, \quad (2.1.9)$$

Оскільки напрямок висей молекули змінюється лише при обертаннях, то

$$Z = Z_{п}^{(0)} Z_{к}^{(0)} Z', \quad (2.1.10)$$

де  $Z_{п}^{(0)}$  та  $Z_{к}^{(0)}$  - частини статистичного інтегралу, які пов'язані з поступальним та коливним ступенями вільності і не залежать від наявності магнітного поля, а

$$Z' = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp \left\{ -\beta [H_{1об}^{(0)} - \mathbf{mH}] \right\} dp_{\varphi} d\varphi dp_{\psi} d\psi dp_{\vartheta} d\vartheta = \\ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2(p_{\varphi}, p_{\psi}, p_{\vartheta}, \varphi, \psi, \vartheta) - mB \cos \theta \right] \right\} dp_{\varphi} d\varphi dp_{\psi} d\psi dp_{\vartheta} d\vartheta, \quad (2.1.11)$$

Тут враховано, що  $H_{1об}^{(0)}$  - дорівнюється кінетичній енергії молекули, яка подана через відповідні узагальнені координати та імпульси, тобто

$$H_{106}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2 (p_\varphi, p_\psi, p_\vartheta, \varphi, \psi, \theta). \quad (2.1.12)$$

У виразах (2.1.11), (2.1.12) через  $\varphi, \psi, \theta$  – позначено кути Ейлера, що визначають орієнтацію молекули, а  $p_\varphi, p_\psi, p_\vartheta$  – узагальнені імпульси, спряжені до цих кутів,  $I_j$  – компоненти тензора інерції молекули, а  $\Omega_j$  компоненти кутової швидкості обертання молекули. Крім цього, для спрощення поклали, що магнітний момент молекули є спрямованим вздовж 3-го власного вектору тензора інерції.

При обчисленні  $Z'$  можна перейти від інтегрування по імпульсах, до інтегрування по компонентах кутової швидкості (Див. Додаток 1).

Тоді

$$\begin{aligned} Z' &= \frac{I_1 I_2 I_3}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2 - mH \cos\theta \right] \right\} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 \sin\theta d\psi d\varphi d\theta = \\ &= \left( \frac{I_1 I_2 I_3}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2 \right\} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 \sin\theta d\psi d\varphi d\theta \right) \times \left( \frac{1}{8\pi^2} \int \exp \left\{ \frac{\beta mH}{\cos\theta} \right\} \sin\theta d\psi d\varphi d\theta \right). \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Тобто

$$Z' = Z_{06}^{(0)} Z_H, \quad (2.1.14)$$

Причому

$$Z_H = \frac{1}{8\pi^2} \int \exp\{\alpha \cos\theta\} \sin\theta d\psi d\varphi d\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp\{\alpha \cos\theta\} \sin\theta d\theta = \frac{sh(x)}{\alpha}, \quad (2.1.15)$$

де

$$x = \beta mH = \frac{mH}{k_B T}. \quad (2.1.16)$$

Таким чином, вільну енергію ідеального газу можна подати у вигляді

$$F = F^{(0)} + \delta F, \quad (2.1.17)$$

де  $F^{(0)}$  – вільна енергія ІГ у відсутності магнітного поля, а

$$\delta F = -\frac{N}{\beta} \ln \frac{sh(x)}{x}, \quad (2.1.18)$$

- частина вільної енергії, яка описує магнітні властивості, зокрема, середнє значення магнітного моменту системи

$$M = -\frac{\partial}{\partial H} \delta F = NmL(x), \quad (2.1.19)$$

де

$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \quad (2.1.20)$$

- функція Ланжевена для даної моделі системи.

При  $x \rightarrow \infty$ ,  $L(x) \rightarrow 1$ . Тобто при  $\frac{m_0 H}{k_B T} \rightarrow \infty$  магнітні моменти молекул стають паралельними і повний магнітний момент досягає максимального значення

$$M_{max} = Nm_0, \quad (2.1.21)$$

При  $x \rightarrow 0$ ,  $L(x) \rightarrow \frac{x}{3}$ . Тобто при  $\frac{m_0 H}{k_B T} \rightarrow 0$ ,  $M \rightarrow \frac{Nm_0^2}{3k_B T} H = V\chi_P H$ . Таким чином виконується закон Кюрі

$$\chi_P = \frac{C}{T}, \quad (2.1.22)$$

де

$$C = \mu_0 \frac{nm_0^2}{3k_B T}, \quad (2.1.23)$$

- стала Кюрі.

Таким чином, ця модель дає можливість знайти вигляд функції Ланжевена, знайти зв'язок між її параметрами і визначити значення сталої Кюрі. Оскільки ця функція не залежить від інших характеристик молекули, то можна думати, що вона буде мати аналогічний вигляд і для одноатомного газу.

## 2.2 Напівкласичний розгляд ідеального діамagnetика для системи з невзаємодіючих атомів

Розглянемо випадок частинки це атоми, які не мають власного магнітного моменту, але їх магнітний момент може бути індукованим при вмиканні магнітного поля.

Будемо вважатимомо, що електрони атому рухаються по замкнених орбітах<sup>2</sup>. При вмиканні магнітного поля виникає ларморівська прецесія орбіт. Тобто всі орбіти починають обертатись навколо магнітного поля з однаковою ларморівською кутовою швидкістю

$$\omega_L = -\frac{eH}{m_e c}, \quad (2.2.1)$$

де  $e$  та  $m_e$  –заряд та маса електрона.

Вважитимемо, що густина розподілу заряду електронів  $\rho(\mathbf{r})$  не змінюється, але відбувається зміна швидкості

$$\delta \mathbf{v} = [\omega_L \times \mathbf{r}], \quad (2.2.2)$$

де  $\mathbf{r}$  - вектор, що описує відстань електрона відносно ядра.

Таким чином, виникне зміна густини внутриаомного струму

$$\delta \mathbf{j} = \rho \delta \mathbf{v}, \quad (2.2.3)$$

і відповідна зміна магнітного моменту частинки

$$\delta \mathbf{m} = -\frac{e}{2c} \int [\mathbf{r} \times \delta \mathbf{v}] \rho dV = -\frac{e}{2c} \int [\mathbf{r} \times [\omega_L \times \mathbf{r}]] \rho dV = -\frac{e}{2c} \int (\omega_L r^2 - \mathbf{r}(\omega_L, \mathbf{r})) \rho dV. \quad (2.2.4)$$

Якщо покласти

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{r}_{\perp}, \quad (2.2.5)$$

де  $\mathbf{r}_{\parallel}$  і  $\mathbf{r}_{\perp}$  - паралельна та перпендикулярна до  $\omega_L$  компоненти, то легко отримати, що

$$\delta \mathbf{m} = -\frac{e\omega_L}{2c} \int r_{\perp}^2 \rho dV + \frac{e\omega_L}{2c} \int \mathbf{r}_{\perp} r_{\parallel} \rho dV. \quad (2.2.6)$$

---

<sup>2</sup> Відсутність випромінювання при цьому не можна пояснити з точки зору класичної фізики і слід звернутись хоча б до теорії Бора.



Оскільки  $\mathbf{r}_{\parallel}$  не змінюється під час прецесії, а напрямок  $\mathbf{r}_{\perp}$  - обертається навколо магнітного поля з частотою  $\omega_L$  середнє по часу від другого члену дорівнюється нулю. Тоді

$$\delta m = -\frac{e\omega_L}{2\pi c} \int r_{\perp}^2 \rho dV. \quad (2.2.7)$$

Для атома, ядро якого має заряд  $-Ze$ , величина  $\rho/-Ze$  характеризує ймовірність знаходження електрону у точці  $\mathbf{r}$ . Тому

$$\int r_{\perp}^2 \rho dV = Ze \langle r_{\perp}^2 \rangle, \quad (2.2.8)$$

Якщо в системі знаходяться  $N$  атомів, то, при підсумуванні внесків окремих атомів, потрібно провести додаткове усереднення по первинних їх орієнтаціях орбіт.

Якщо вважати, що цей розподіл є хаотичним, то

$$\langle r_{\perp}^2 \rangle = \frac{2}{3} R^2, \quad (2.2.9)$$

де параметр  $R^2$  характеризує середню відстань всіх електронів від ядра.

Після цих усереднень отримуємо наступний вираз для намагнічення газу

$$M = -\frac{ne^2}{6m_0c^2} R^2 H, \quad (2.2.10)$$

де  $n = N/V$  – густина газу.

Звідки, при малих значеннях діамагнітної сприйнятливості

$$\chi_D = M/H \approx -\frac{ne^2}{6m_0c^2} R^2, \quad (2.2.11)$$

Ця сприйнятливість не залежить від температури, оскільки ми вважали, що атом знаходиться у основному стані, який не змінюється під впливом малого магнітного поля.

Звернемо увагу, що від'ємний знак  $\chi_D$ , з класичної точки зору, це може бути пояснений за рахунок застосування правила Ленца. Індукований полем струм

повинен мати такий напрямок, щоб зменшувати величину поля, яке його викликає.

## 2.3 Квантовий опис станів ізолюваного атому

Для послідовного вивчення магнетизму газу з ізолюваних атомів потрібно згадати, як формуються електронні стани атому у магнітному полі. З цією метою розглянемо оператор Гамільтона електронів ізолюваного атому у магнітному полі

З рівняння Паулі<sup>3</sup> випливає, що цей оператор повинен мати вигляд

$$\mathcal{H} = \sum_j \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p}_j + \frac{|e|\hbar}{c} \mathbf{A}(r_j) \right)^2 + V + V_{SO} + V_{SH}, \quad (2.3.1)$$

де  $\mathbf{p}_j$  – імпульс  $j$ -го електрону,  $\mathbf{A}(r_j)$  – векторний потенціал,  $V$  – оператор який описує електростатичну взаємодію між електронами, та електронами і ядром,  $V_{SO}$  – оператор спіно-орбітальної взаємодії,  $V_{SH}$  – оператор взаємодії спінів з магнітним полем. При цьому

$$V_{SO} = \sum_j \lambda_j (\mathbf{l}_j \mathbf{s}_j), \quad (2.3.2)$$

де  $\lambda_j$  стала спіно-орбітальної взаємодії,  $\mathbf{l}_j$  та  $\mathbf{s}_j$  – орбітальний та спіновий моменти  $j$ -го електрону<sup>4</sup>, а

$$V_{SH} = 2\mu_B \mathbf{H} \sum_j \mathbf{s}_j = 2\mu_B \mathbf{H} \mathbf{S}, \quad (2.3.3)$$

де

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_0c}, \quad (2.3.4)$$

- магнетон Бора, а

---

<sup>3</sup> Враховані лише істотні для подальшого члени рівняння Паулі

<sup>4</sup> При цьому  $\hbar \mathbf{l}_j$  та  $\hbar \mathbf{l}_j \mathbf{s}_j$  - орбітальний та спіновий моменти кількості руху

$$\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{s}_j, \quad (2.3.5)$$

- сумарний спін електронів атому.

У постійному магнітному полі векторний потенціал  $\mathbf{A}$  можна обрати у вигляді

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]. \quad (2.3.6)$$

Оскільки, для довільної функції  $f(\mathbf{r})$  має місце співвідношення

$$\mathbf{p}\mathbf{A}f = -i\hbar\nabla\mathbf{A}f = -i\hbar(f\nabla\mathbf{A} + \mathbf{A}\nabla f) = -i\hbar f \operatorname{div}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{p}f, \quad (2.3.7)$$

і, для обраного потенціалу,  $\operatorname{div}\mathbf{A} = 0$ , то

$$(\mathbf{p}\mathbf{A} - \mathbf{A}\mathbf{p})f(\mathbf{r}) = [\mathbf{p}, \mathbf{A}]f(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.3.8)$$

Тобто, оператори імпульсу і векторного потенціалу комутують. Тоді

$$\sum_j \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p}_j + \frac{|e|\hbar}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 = \sum_j \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p}_j^2 + \frac{2|e|\hbar}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j + \left( \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 \right). \quad (2.3.9)$$

Оскільки

$$\frac{|e|\hbar}{m_0 c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j = \frac{|e|\hbar}{2m_0 c} \mathbf{H} [\mathbf{r}_j \times \mathbf{p}_j] = \frac{|e|\hbar}{2m_0 c} \mathbf{H} \mathbf{l}_j = \mu_B \mathbf{H} \mathbf{l}_j, \quad (2.3.10)$$

то

$$\sum_j \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p}_j + \frac{|e|\hbar}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 = \sum_j \frac{1}{2m_0} \mathbf{p}_j^2 + \mu_B \mathbf{H} \mathbf{L} + \frac{e^2}{8c^2} \sum_j [\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j]^2, \quad (2.3.11)$$

де

$$\mathbf{L} = \sum_j \mathbf{l}_j, \quad (2.3.12)$$

- сумарне значення орбітального моменту.

Проведені розрахунки дають можливість записати Гамільтоніан електронів у атомі в наступний формі

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_{SO} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D, \quad (2.3.13)$$

де

$$\mathcal{H}_0 = \sum_j \frac{1}{2m_0} \mathbf{p}_j^2 + V, \quad (2.3.14)$$

- оператор Гамільтон атома без врахування спіну орбітальної взаємодії,

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{H}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (2.3.15)$$

- Зееманівська взаємодія, лінійна по полю частина, в яку входять сумарні значення орбітального та спінового моментів,

$$\mathcal{H}_D = \frac{e^2}{8c^2} \sum_j [\mathbf{H} \times \mathbf{r}_j]^2, \quad (2.3.16)$$

- квадратична по полю частина.

Для дослідження спектру енергій оператора  $\mathcal{H}$  будемо застосовувати теорію збурень. Причому, будемо вважати, що різниця невироджених по енергії станів формально відповідає нерівностями

$$\mathcal{H}_0 > V_{SO} > \mathcal{H}_Z > \mathcal{H}_D, \quad (2.3.17)$$

Перша з яких означає, що спін-орбітальна взаємодія є малою, порівняно з різницею енергій невироджених рівнів  $\mathcal{H}_0$  (тобто будемо розглядати випадок, який звуть зв'язком типу Рассел-Саундерса, або **LS** зв'язком). Друга та третя нерівності означають, що будемо розглядати достатньо малі магнітні поля.

Таким чином, спочатку враховуємо по теорії збурень вплив спін-орбітальної взаємодії, а потім, з врахуванням отриманих результатів, застосовуємо теорію збурень для врахування магнітних взаємодій.

На першому етапі потрібно зробити аналіз станів та рівнів енергії, які визначаються оператором  $\mathcal{H}_0$ . При врахуванні взаємодії між електронами для атомів, які мають багато електронів, такий аналіз є надзвичайно важкий.

Часто використовують наближення при якому потенціал  $V$  замінюють середнім потенціалом, який має сферичну симетрію. Тоді  $\mathcal{H}_0$  буде комутувати з операторами  $L^2$ ,  $L_Z$ ,  $S^2$  та  $S_Z$ . Таким чином, хвильові функції, які описують стани електронів атому без врахування спін-орбітальної взаємодії, можна характеризувати квантовими числами  $(n, L, S, M_L, M_S)$  де  $n$  - головне квантове число,  $L$  та  $S$  - квантові числа, які характеризують значення сумарного орбітального та спінового моментів,  $M_L$  та  $M_S$  значення проекцій сумарного орбітального та спінового моментів на певну вісь  $Z$ .

Ці рівні енергії, що відповідають «електронним оболонкам», є виродженими оскільки їх значення  $E_{nL}$  залежать лише від  $n$  та  $L$ . Для кожної оболонки,  $M_L$  приймає  $2L + 1$  значення і електрони з різними проекціями спінів розподіляються по цих станах з врахуванням принципу Паулі. Таким чином, максимальна кількість електронів, яку можна розмістити на одній оболонці дорівнюється  $2(2L + 1)$ . В цьому разі кажуть, що оболонка є замкненою. Для замкнених оболонок  $M_S = 0$ .

При квантово-хімічних розрахунках, враховують ще обмінну взаємодію між електронами оболонки. При цьому енергія оболонки залежить від значення  $S$  і для визначення цієї величини застосовують перше правило Хунда, яке твердить, що в основному стані заповнення оболонки відбувається так, щоб повний спін набував максимального значення.

Таким чином для врахування впливу спін-орбітальної взаємодії на енергії електронів однієї оболонки потрібно застосувати теорію збурень вироджених станів. При чому потрібно враховувати матричні елементи  $V_{SO}$  між станами з однаковими значеннями  $n$  та  $L$ . В цьому разі  $V_{SO}$  можна замінити еквівалентним оператором<sup>5</sup>

$$V_{SO} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S}, \quad (2.3.18)$$

де  $\lambda$  – ефективна стала спін-орбітальної взаємодії, яка є додатною величиною.

Оскільки  $V_{SO}$  комутує з квадратом оператора повного моменту

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (2.3.19)$$

та оператором  $J_z$ , який є оператором проекції  $\mathbf{J}$  на вісь  $z$ , то під дією  $V_{SO}$  виникне розчеплення рівнів  $E_{nL}$ , на рівні, які характеризуються квантовими числами  $(n, L, S, J, M_J)$ . Це розчеплення називають *розчепленням тонкої структури*. Його величину легко визначити, якщо врахувати, що

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \mathbf{S}, \quad (2.3.20)$$

і

---

<sup>5</sup> Математичне доведення базується на використанні теореми Вігнера-Еккарта, яка приведена у Додатку 2.

$$V_{SO} = \frac{1}{2} \lambda (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2). \quad (2.3.21)$$

Таким чином, при заданих  $L$  та  $S$  енергії атому з врахуванням тонкої структури визначаються співвідношенням

$$E_{nLSJ} = E_{nL} + \frac{1}{2} \lambda (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)), \quad (2.3.22)$$

а різниця енергій між рівнями тонкої структури, для яких  $J$  відрізняється на одиницю, залежить тільки від величини  $J$

$$E_{nLSJ} - E_{nLSJ-1} = \Delta_j = 2\lambda J, \quad (2.3.23)$$

яка визначаються правилом складання моментів

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S. \quad (2.3.24)$$

Величина  $L$  визначається другим правилом Хунда, згідно з яким найменшу енергію має електронна оболонка з найбільшим при даному  $S$  значенню  $L$ .

Рівні тонкої структури також є виродженими. Причому ступінь їх виродження дорівнюється  $2J + 1$ . Для визначення впливу  $\mathcal{H}_Z$  знову потрібно застосовувати теорію збурень вироджених станів і враховувати матричні елементи  $\mathcal{H}_Z$  між станами з однаковими значеннями  $J$ . Для цього знову вводять ефективний оператор  $\mathcal{H}_Z$ , вигляд якого можна знайти, якщо покласти<sup>6</sup>

$$\mathbf{S} = a\mathbf{J}. \quad (2.3.25)$$

Це дає можливість записати Зееманівську взаємодію у вигляді

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{H}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \mu_B \mathbf{H}(\mathbf{J} + \mathbf{S}) = g\mu_B \mathbf{H}\mathbf{J}, \quad (2.3.26)$$

де

$$g = 1 + a. \quad (2.3.27)$$

Значення  $a$  та  $g$  можна знайти з наступних міркувань.

$$\mathbf{J} + \mathbf{S} = g\mathbf{J}. \quad (2.3.28)$$

якщо помножити це рівняння справа на  $\mathbf{J}$ , отримуємо

$$\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}\mathbf{J} = g\mathbf{J}^2. \quad (2.3.29)$$

Оскільки  $\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$ , то вираз для  $\mathbf{L}^2$  дає

$$\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - 2\mathbf{J}\mathbf{S} = \mathbf{L}^2. \quad (2.3.30)$$

---

<sup>6</sup> Математично це знову таки обґрунтовується теоремою Вігнера-Еккарта (Доданок 2).

З рівнянь (2.3.29) та (2.3.30) можна вилучити  $JS$ , тоді

$$3J^2 + S^2 = 2gJ^2 + L^2. \quad (2.3.31)$$

Звідки, для станів, які характеризуються величинами  $L$ ,  $J$  та  $S$ , маємо

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.3.32)$$

Отриманий коефіцієнт  $g$  називають *фактором спектроскопічного розчеплення*, або *фактором Ланде*, або *гіромагнітним фактором*.

Зауважимо, що цей вираз є справедливим для випадку, коли в основному стані атому  $J \neq 0$ . При цьому, при  $S = 0, L \neq 0, J = L$  і  $g = 1$ . Якщо  $S \neq 0, L = 0, J = S$  і  $g = 2$ .

Таким чином, для  $J \neq 0$  якщо поле спрямоване вздовж висі  $Z$ , то власні значення  $\mathcal{H}_Z$  визначаються величинами  $M_j$ , які є власними значеннями оператора  $J_z$  і описуються рівнянням

$$E_{M_j} = g\mu_B H M_j, \quad (2.3.33)$$

де  $M_j = -J, -J+1, \dots, J$

Вплив  $\mathcal{H}_D$  в цьому разі не є істотним, атом є парамагнітним і, як буде видно далі, газ з таких атомів також буде парамагнітним.

У випадку, коли у основному стані атому  $J = 0$ , але  $S \neq 0, L \neq 0$ . Лінійну по полю частину слід враховувати за теорію збурень у другому порядку. Як було показано Ван Флеком, в цьому разі внесок від  $\mathcal{H}_D$  також буде меншим за внесок від поправок другого порядку за рахунок лінійної по полю частини і оскільки зсув енергії відповідної компоненти тонкої структури негативний, то і в цьому разі атом буде парамагнітним.

Вплив  $\mathcal{H}_D$  істотній тільки у випадку, коли  $S = 0, L = 0, J = 0$ , в цьому разі лінійна по полю частина не має відмінних від нуля матричних елементів, і атом буде діамагнітним.

## 2.4 Парамагнетизм газу атомів при врахуванні квантування їх рівнів енергії. Формула Бріллюена

Покажемо, що парамагнетизм квантового газу атомів визначається зееманівською частиною атомного Гамільтоніану  $\mathcal{H}_Z$ .

Магнітний момент системи з атомів, які знаходяться у об'ємі , визначається формулою

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}. \quad (2.4.1)$$

При малих концентраціях атомів вільну енергію системи можна подати у вигляді

$$F = F_0 + \delta F, \quad (2.4.2)$$

де  $F_0$  описує вільну енергію атомного газу у відсутності магнітного поля, а  $\delta F$  – описує зміну вільної енергії при наявності магнітного поля. Величина  $\delta F$  визначається рівнями енергії незаповненої орбіталі. При  $2\lambda J \gg k_B T$ , суттєвий внесок дають лише стани найнижчої компоненти тонкої структури. Якщо позначити  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , то в цьому разі можна покласти

$$\delta F = -\frac{N}{\beta} \ln Z. \quad (2.4.3)$$

При  $x = g\mu_B H\beta$ , статистична сума визначається співвідношенням

$$Z = \sum_{M_j=-j}^j e^{-xM_j} = e^{-xj} \sum_{m=0}^{2j} e^{xm} = e^{-xj} \frac{1 - e^{x(2j+1)}}{1 - e^x}. \quad (2.4.4)$$

Тоді

$$\delta F = -\frac{N}{\beta} \ln Z = -\frac{N}{\beta} \left( -xj + \ln(1 - e^{x(2j+1)}) - \ln(1 - e^x) \right), \quad (2.4.5)$$



$$\begin{aligned}
M &= -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial x} \ln Z \right) \frac{\partial x}{\partial H} = g\mu_B Nj \left( -j - \frac{(2j+1)e^{x(2j+1)}}{1-e^{x(2j+1)}} + \left( \frac{e^x}{1-e^x} \right) \right) \\
&= g\mu_B Nj \left( -1 - \frac{2j+1}{2j} \left( 1 - \operatorname{cth} \left( \frac{x(2j+1)}{2} \right) \right) + \frac{1}{2j} \left( 1 - \operatorname{cth} \left( \frac{x}{2} \right) \right) \right) \\
&= g\mu_B Nj \left( \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{x(2j+1)}{2} \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{x}{2} \right) \right). \quad (2.4.6)
\end{aligned}$$

Якщо ввести *функцію Бріллюена*

$$B_j(\xi) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{2j+1}{2j} \xi \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{\xi}{2j} \right). \quad (2.4.7)$$

То вираз для магнітного моменту електронів отримає вигляд

$$M = g\mu_B Nj B_j \left( \frac{g\mu_B j H}{k_B T} \right). \quad (2.4.8)$$

Формулу (2.4.8) називають *формулою Бріллюена*.

При малих значеннях аргументу

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}. \quad (2.4.9)$$

Тому при малих полях і високих температурах, коли

$$\frac{g\mu_B j H}{k_B T} \ll 1, \quad (2.4.10)$$

магнітний момент описуватись формулою

$$M = \frac{Nm_0^2}{3k_B T} H, \quad (2.4.11)$$

в якій

$$m_j = \sqrt{J(J+1)}g\mu_B, \quad (2.4.12)$$

- модуль власного магнітного моменту атому, а  $n = N/V$  – концентрація атомів.

Таким чином, для магнітної сприйнятливості отримується формула, що відповідає закону Кюрі

$$\chi_P = \frac{nm_j^2}{3k_B T}. \quad (2.4.13)$$

Оскільки  $\chi_P > 0$ , то бачимо, що наявність  $\mathcal{H}_Z$  приводить до виникнення парамагнетизму. Але, у квантовій теорії можна пояснити виникнення магнітного моменту атому і оцінити його значення.

Оскільки, при  $x \rightarrow \infty$

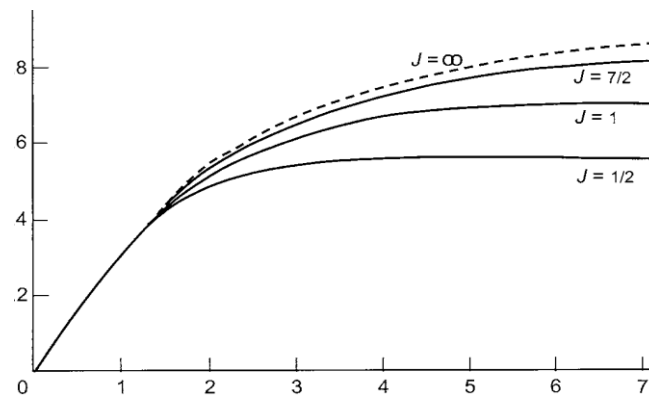


Рис.1 Графіки  $B_j(x)$  для різних значень індексу  $j$ .

$$cthx \rightarrow 1, \quad (2.4.14)$$

то, при великих полях та низьких температурах, коли

$$\frac{g\mu_B j H}{k_B T} \gg 1, \quad (2.4.15)$$

$$M_\infty = g\mu_B N j. \quad (2.4.16)$$

Тобто у квантовій теорії також виникає ефект насичення, пов'язаний з орієнтацією всіх магнітних моментів атомів вздовж магнітного поля. Але, в цьому разі,

$$M_\infty \neq N m_j, \quad (2.4.17)$$

Це відрізняється від результату класичної статистики (2.1.21), і пов'язано з специфікою складання квантових операторів моменту

Графіки, функції Бріллюена  $B_j(x)$  приведені на Рис. 1. Видно

що вони відрізняються для різних значень  $j$ , Зауважимо, що значення  $m_j$  тож є різними при різних значеннях індексу  $j$ , тому залежності магнітних моментів від температури та магнітного поля можуть бути різними для різних атомів.

При  $j \rightarrow \infty$ ,  $m_j \rightarrow g\mu_B j$ ,  $M_\infty \neq Nm_j$ , і функції  $B_j(\xi)$  наближаються до функції Ланжевена (2.1.20). Це легко зрозуміти, оскільки при великих  $j$  проміжки між значеннями  $M_j/j$  зменшуються, тому можна нехтувати дискретністю спектру оператора  $J_z$  і при обчисленні статистичної суми можна перейти до інтегрування по орієнтаціях магнітного моменту.

## 2.5 Парамагнетизм домішкових частинок у кристалі при врахуванні квантування їх рівнів енергії

Якщо атом поміщено у якості домішки у кристал, то на його електрони може впливати додаткове електростатичне поле з боку сусідніх атомів. Це поле може бути досить великим і тоді значення орбітального моменту не буде зберігатись. З так званої симетрії відносно зміни знаку часу випливає, що електричне поле не може повністю зняти виродження атомних рівнів. Можна довести, що у випадку коли це поле має велику величину і низьку симетрію, максимальний вплив цього поля приведе до того Зееманівське розчеплення буде мати лише дві компоненти. В цьому разі парамагнетизм домішок формально буде описуватись формулою Бріллюена, при  $j = \frac{1}{2}$ .

## 2.6 Діамагнетизм квантового газу атомів

Як було згадано раніше, врахування квадратичного по полю члену  $\mathcal{H}_D$  є суттєвим за умови, коли  $S = 0, L = 0, J = 0$ . Такий стан має сферичну симетрію і не є виродженим.

Таким чином, можна записати, що

$$\langle \mathcal{H}_D \rangle = \frac{e^2 Z}{8c^2} \int [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]^2 \rho(\mathbf{r}) dv, \quad (2.6.1)$$

де  $\rho(\mathbf{r})$  – густина ймовірності знаходження електрона у точці  $\mathbf{r}$ , яка визначається квадратом модуля хвильової функції електронів.

Зважаючи, що  $\rho(\mathbf{r})$  повинна мати сферичну симетрію, за допомогою перетворень отримуємо формулу, яка формально співпадає з класичним виразом Ланжевена (2.2.10), (2.2.11). Різниця полягає лише у фізичному змісті усереднення.

### 3. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИРОДЖЕНОГО ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ ЕЛЕКТРОНІВ У МЕТАЛАХ

У попередньому розділі було розглянуто «ідеальні магнетики» для опису яких використовували канонічний розподіл Гіббса при напівкласичному описі ідеального газу, або відповідний розподіл для невиродженого ідеального газу, при якому поступальний рух частинок розглядається за допомогою класичного опису, а вплив квантування враховується лише при розгляді «внутрішніх ступенів вільності».

Існують системи, до яких цей підхід застосовувати неможна. Прикладом таких систем є ідеальний газ електронів при температурах які менші або порядку температури Фермі ( $T_F$ ). Важливим прикладом реалізації такого газу, є газ електронів провідності у металах ( $T_F \sim 10^4 K$ ) та вироджених напівпровідниках. Оскільки експерименти проводяться при температурах значно менших за  $T_F$ , суттєвим є ступінчатий характер функції розподілу Фермі. Крім цього, для опису магнітних властивостей потрібно враховувати квантування орбіт електронів у зовнішньому магнітному полі. Все це приводить до низки нових ефектів (парамагнетизм Паулі, діамagnetизм Ландау ефект Де Гааза-Ван Альфена), які неможна пояснити при описі магнетиків за допомогою класичної фізики. Розгляд цих ефектів і є предметом даного розділу.

#### 3.1 Спектр енергій електрону при наявності магнітного поля.

Властивості ідеального газу визначаються спектром одночастинкових енергій. Таким чином для розгляду магнітних властивостей ІГ електронів потрібно дослідити спектр електрону при наявності магнітного поля.

Для електрона, який рухається у кристалі, при енергіях значно менших за  $m_e c^2$ , спектр енергій визначається рівнянням Паулі. Якщо знехтувати «несуттєвими членами», то для електронів провідності у металі це рівняння можна записати у вигляді

$$\left[ \frac{1}{2m_e} \left( \mathbf{p}_0 - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U_c(\mathbf{r}) + 2\mu_B(\mathbf{H}, \mathbf{S}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \sigma) = E \Psi(\mathbf{r}, \sigma), \quad (3.1.1)$$

де  $e$  та  $m_e$  – заряд та маса електрону,  $\mathbf{p}_0 = -i\hbar \nabla$  – оператор імпульсу,  $\mathbf{A}$  – векторний потенціал, пов'язаний з вектором напруженості магнітного поля співвідношенням  $\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}$ ,  $U_c(\mathbf{r}) = U_c(\mathbf{r} + \mathbf{n})$  – кристалічний потенціал,  $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c}$  – магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  – оператор спіну електрона.

У квантовій теорії твердого тіла для дослідження спектру електронів у періодичному потенціалі  $U_c(\mathbf{r})$  використовують наближення ефективної маси (Див. [3], [4]). Для кристалу кубічної симетрії спектр енергій електрона зоні провідності при  $\mathbf{H} = 0$  можна записати у вигляді<sup>7</sup>

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (3.1.2)$$

де  $m^*$  - ефективна маса електрону.

У наближенні ефективної маси спектр енергій електрона відрхований від дна зони провідності визначається рівнянням Ваньє-Мотта, яке має вигляд

$$\left[ \frac{1}{2m^*} (\mathbf{p}_0 + e\mathbf{A})^2 - 2\mu_B(\mathbf{B}, \mathbf{S}) \right] \Phi(\mathbf{r}, \sigma) = E\Phi(\mathbf{r}, \sigma), \quad (3.1.3)$$

при чому

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \sum \Phi(\mathbf{r}, \sigma) W(\mathbf{r}, \sigma), \quad (3.1.4)$$

Зауважимо, що функція  $\Phi(\mathbf{r}, \sigma)$  має зміст коефіцієнта розкладу функції  $\Psi(\mathbf{r}, \sigma)$  по базису функцій Ваньє  $W(\mathbf{r}, \sigma)$ . Вона не є функцією Шредінгера так само, як рівняння Ваньє-Мотта не є рівнянням Шредінгера. Проте рівняння (3.1.4) дає можливість визначити спектр енергій електрону у довгохвильовому наближенні.

Для випадку постійного магнітного поля, спрямованого вздовж виси  $\mathbf{Z}$ , можна записати векторний потенціал у калибровці Ландау і покласти

$$\mathbf{A} = (-yH, 0, 0). \quad (3.1.5)$$

Тоді рівняння (3.1.3) отримає вигляд

$$\mathcal{H}\Phi = E\Phi, \quad (3.1.6)$$

де

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m^*} ((p_{0x} + eHy)^2 + p_{0y}^2 + p_{0z}^2) + 2\mu_B H S_z. \quad (3.1.7)$$

Оскільки

$$[\mathcal{H}, p_{0x}] = 0, \quad (3.1.8)$$

$$[\mathcal{H}, p_{0z}] = 0, \quad (3.1.9)$$

$$[\mathcal{H}, S_z] = 0, \quad (3.1.10)$$

---

<sup>7</sup> Якщо розглядати рух електрона у вільному просторі  $U_c(\mathbf{r}) = 0$ , то рівняння () є точним, і  $m^* = m_e$ .

то повинні зберігатися величини  $p_{0x} = \hbar k_x$ ,  $p_{0z} = \hbar k_z$  та  $S_z = M = \pm \frac{1}{2}$ . При цьому функцію  $\Phi(\mathbf{r}, \sigma)$  можна подати у вигляді

$$\Phi(\mathbf{r}, \sigma) = e^{ik_z z} e^{ik_x x} \eta_M(\sigma) \varphi(y). \quad (3.1.11)$$

При  $H \neq 0$ , функція  $\varphi(y)$  повинна задовольняти рівнянню

$$\left[ \frac{p_{0y}^2}{2m^*} + \frac{m^* \omega_c^2}{2} (y - y_0)^2 \right] \varphi(y) = \left( E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} - \hbar \omega_s M \right) \varphi(y), \quad (3.1.12)$$

де

$$\omega_s = \frac{|e|H}{cm_e} = \frac{2\mu_B H}{\hbar}, \quad (3.1.13)$$

$$\omega_c = \frac{|e|H}{cm^*} = \frac{2\mu_B^* H}{\hbar}, \quad (3.1.14)$$

$$y_0 = \frac{c\hbar k_x}{|e|H}. \quad (3.1.15)$$

Рівняння (3.1.12) яке визначає функцію  $\varphi(y)$  та спектр енергій співпадає з рівнянням Шредінгера для лінійного осцилятора, центр рівноваги якого зміщений на величину  $y_0$ .

Таким чином, положення рівнів енергії електрона у магнітному полі описується виразом

$$E = E(k_x, k_z, n, M) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \hbar \omega_s M + \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.1.16)$$

де  $k_x$  та  $k_z$  - компоненти хвильових векторів,  $M = \pm 1/2$  - проекція спіну електрона,  $n = 0, 1, 2, \dots$  нумерує рівні енергії рівні Ландау.

Величини  $\hbar \omega_s$  та  $\hbar \omega_c$  характеризують розчеплення спінових рівнів енергії та рівнів Ландау, відповідно. Частоту  $\omega_c$ , називають циклотронною частотою.

Зауважимо, що у випадку, коли замість рівняння (3.1.2) використати більш складне рівняння

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{j=x,y,z} \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m_j^*}, \quad (3.1.17)$$

яке має місце для анізотропної зони з квадратичним законом дисперсії біля певної точки екстремуму, вигляд виразів рівнянь, що описують рівні Ландау не зміниться, але величина

циклотронної частоти  $\omega_c$  буде залежати від напрямку магнітного поля відносно висей симетрії точки екстремуму зони провідності.

Зауважимо також, що стан електрона визначається чотирма величинами  $k_x, k_z, M, n$ , але положення рівня енергії, який відповідає такому стану, від величини  $k_x$  не залежить, тобто має місце виродження за енергією. Згідно до виразу (3.1.15) величина  $k_x$  і положення центру коливань  $y_0$  пов'язані між собою. Таким чином, виродження пов'язане з тим, що коливання можуть відбуватися відносно різних точок системи.

Обраний розв'язок рівняння (3.1.12) відповідає умові  $\varphi(y) \rightarrow 0$  при  $y \rightarrow \pm\infty$ , яка відповідає можливості нормування хвильової функції осцилятора у нескінченному просторі, і має вигляд

$$\varphi(y) = \varphi_n(y) = \frac{\exp\left[-\frac{(y-y_0)^2}{2a_c^2} H_n\left(\frac{y-y_0}{a_c}\right)\right]}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{a_c} \sqrt{2^n n!}}, \quad (3.1.18)$$

де  $H_n(x)$  - поліном Ерміта, а  $a_c = \sqrt{\frac{\hbar}{m^* \omega_o}} = \sqrt{\frac{c\hbar}{|e|H}}$  - параметр, який визначає радіус локалізації  $\varphi(y)$  відносно центра коливань  $y_0$ .

Якщо прийняти, що  $a_c \ll L_y$ , де  $L_y$  - розмір системи у напрямку  $y$ , то можна вважати, що  $0 < y_0 < L_y$ , тобто  $0 < \frac{c\hbar k_x}{|e|H} < L_y$ . Або  $0 < k_x < k_{x,max} = \frac{|e|HL_y}{c\hbar}$ . Це дає можливість оцінити ступень виродження рівнів Ландау, які відповідають певному значенню  $n$ :

$$g = \sum_{k_x=0}^{k_{x,max}} 1 = \frac{L_x}{2\pi} \int_0^{k_{x,max}} dk_x = \frac{L_x}{2\pi} k_{x,max} = \frac{|e|H}{2\pi c\hbar} L_x L_y. \quad (3.1.19)$$

Таким чином

$$g = \frac{m^*}{2\pi\hbar} \omega_c S, \quad (3.1.20)$$

де  $S = L_x L_y$  - площа системи у напрямку перпендикулярному магнітному полю.

Важливо, що це виродження не залежить від  $n$  і є однаковим для всіх рівнів Ландау.

### 3.2 Загальні вирази для обчислення магнітного моменту електронного газу за допомогою великого канонічного розподілу

Для ідеального газу Ферміонів великий потенціал описується виразом



$$\Omega(T, V, \mu, H) = -\frac{1}{\beta} \sum_r \ln[1 + e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}], \quad (3.2.1)$$

де  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\mu$  – хімічний потенціал, а  $\varepsilon_r(H)$  – рівень енергії частинки, який відповідає стану, що нумерується індексом  $r$ .

У нашому випадку  $r = (k_x, k_z, M, n)$ . Якщо врахувати виродження по  $k_x$  і перейти від підсумування по  $k_z$  до інтегрування, отримуємо такий вираз

$$\Omega(T, V, \mu, H) = -\frac{Vm^*\hbar\omega_c}{4\beta\pi^2\hbar^2} \sum_M \sum_{n=0}^{\infty} \int \ln \left( 1 + e^{-\beta \left( \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \hbar\omega_s M + \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) - \mu \right)} \right) dk_z, \quad (3.2.2)$$

З термодинамічних рівнянь, наведених у підрозділі 1.2, випливає, що магнітний момент магнетику у змінних  $(T, V, \mu, H)$  обчислюється за допомогою співвідношення

$$M(T, V, \mu, H) = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, V, \mu}. \quad (3.2.3)$$

Оскільки  $\mu$  не є вимірюваною величиною то замість  $M(T, V, \mu, H)$  потрібно знайти  $M(T, V, N, H)$ , що можна зробити з виразу для вільної енергії

$$F(T, V, N, H) = N\mu(T, V, N, H) + \Omega(T, V, \mu(T, V, N, H), H), \quad (3.2.4)$$

при цьому

$$M(T, V, N, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, V, N} = N \left( \frac{\partial \mu}{\partial H} \right)_{T, V, N} + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V, H} \left( \frac{\partial \mu}{\partial H} \right)_{T, V, N} + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, V, \mu}. \quad (3.2.5)$$

Оскільки

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V, H}, \quad (3.2.6)$$

то

$$M(T, V, N, H) = M(T, V, \mu(T, V, N, H), H). \quad (3.2.7)$$

Таким чином, щоб обчислити  $M(T, V, N, H)$  потрібно знайти великий потенціал за формулою (3.2.2), обчислити  $M(T, V, \mu, H)$  і  $\mu(T, V, N, H)$  за формулами (3.2.3), (3.2.6) і підставити  $\mu(T, V, N, H)$  у вираз для  $M(T, V, \mu, H)$ . В

наступних підрозділах ця програма виконується для деяких випадків, які представляють практичний інтерес.

### 3.3 Магнітний момент виродженого електронного газу при малих значеннях магнітного поля. Парамагнетизм Паулі та діамagnetизм Ландау.

Малість магнітного поля в даному випадку означає, що  $\frac{\hbar\omega_S}{k_B T}, \frac{\hbar\omega_C}{k_B T} \ll 1$ .

Оскільки газ є виродженим, то  $\frac{\mu}{k_B T} \gg 1$ .

Для розрахунку великого потенціалу будемо застосовувати метод, який викладений в книзі Ландау для газу вільних електронів [10].

З виразу (3.2.2) випливає, що великий потенціал можна подати у вигляді

$$\Omega(T, V, \mu, H) = \sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.3.1)$$

де

$$F(x) = -\frac{\hbar\omega_C}{2} \sum_M f(\mu - \hbar\omega_S M - \hbar\omega_C x), \quad (3.3.2)$$

і

$$f(y) = -\frac{Vm^*}{2\beta\pi^2\hbar^2} \int \ln\left(1 + e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} - y\right)}\right) dk_z. \quad (3.3.3)$$

Враховуючи малість  $\beta\hbar\omega_S$  та  $\beta\hbar\omega_C$ , для оцінки  $\Omega(T, V, \mu, H)$  застосуємо формулу Ейлера – Маклорена (Див. Додаток 3). Тоді

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} \left(\frac{dF}{dx}\right)_{x=0}. \quad (3.3.4)$$

Доданки, що стоять у правій частині формули (3.3.4) , у даному випадку можна подати наступним чином

$$\int_0^\infty F(x)dx = -\frac{\hbar\omega_c}{2} \sum_M \int_0^\infty f(\mu - \hbar\omega_s M - \hbar\omega_o x)dx = \frac{1}{2} \sum_M \int_{-\infty}^{\mu - \hbar\omega_s M} f(y)dy \approx \int_{-\infty}^{\mu} f(y)dy + \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} \left(\frac{\hbar\omega_s}{2}\right)^2, \quad (3.3.5)$$

i

$$\left(\frac{dF}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\hbar\omega_o}{2} \sum_M \left(\frac{d}{dx} f(\mu - \hbar\omega_s M - \hbar\omega_o x)\right)_{x=0} = -\frac{(\hbar\omega_o)^2}{2} \sum_M \frac{\partial f(\mu - \hbar\omega_s M)}{\partial \mu} \approx -2(\hbar\omega_o)^2 \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}, \quad (3.3.6)$$

Тоді, з врахуванням (3.3.5), (3.3.6) вираз для  $\Omega(T, V, \mu, H)$  отримує вигляд

$$\Omega(T, V, \mu, H) = \int_{-\infty}^{\mu} f(y)dy + \frac{\hbar^2}{4} \left( (\omega_s)^2 - \frac{(\omega_c)^2}{3} \right) \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}. \quad (3.3.7)$$

При цьому мають місце співвідношення

$$\int_{-\infty}^{\mu} f(y)dy = \Omega(T, V, \mu, 0), \quad (3.3.8)$$

$$\frac{\partial \Omega(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu} = -N(T, V, \mu, 0), \quad (3.3.9)$$

$$\frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} = \frac{\partial^2 \Omega(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu^2} = -\frac{\partial N(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu}. \quad (3.3.10)$$

Тому

$$\Omega(T, V, \mu, H) = \Omega(T, V, \mu, 0) - \lambda(H) \frac{\partial N(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu}, \quad (3.3.11)$$

де

$$\lambda(H) = \frac{\hbar^2}{4} \left( (\omega_s)^2 - \frac{(\omega_c)^2}{3} \right) = \frac{\hbar^2 e^2}{4c^2} \left( \left( \frac{1}{m_e} \right)^2 - \left( \frac{1}{m^*} \right)^2 \right) H^2 = \frac{1}{2} a H^2. \quad (3.3.12)$$

З формул (3.3.11), (3.3.12) отримуємо вираз для магнітного моменту у змінних  $(T, V, \mu, H)$ :

$$M(T, V, \mu, H) = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, V, \mu} = aH \frac{\partial N(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu}, \quad (3.3.13)$$

Для переходу до змінних  $(T, V, N, H)$ , згідно до (3.2.7) потрібно знайти хімічний потенціал  $\mu(T, V, N, H)$ . Для якого розглянемо похідну

$$- \frac{\partial}{\partial \mu} \Omega(T, V, \mu, H) = - \frac{\partial \Omega(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu} + \lambda(H) \frac{\partial^2 N(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu^2}. \quad (3.3.14)$$

Це співвідношення, з урахуванням формули (3.2.6), приводить до виразу

$$N(T, V, \mu, H) = N(T, V, \mu, 0) + \lambda(H) \frac{\partial^2 N(T, V, \mu, 0)}{\partial \mu^2}. \quad (3.3.15)$$

Якщо тепер підставити у  $N(T, V, \mu, 0)$

$$\mu = \mu_1 + \delta\mu, \quad (3.3.16)$$

де  $\mu = \mu_1$  – хімічний потенціал за відсутності магнітного поля, і взяти до уваги, що

$$N(T, V, \mu, H) = N(T, V, \mu_1, 0) = N, \quad (3.3.17)$$

то можна побачити, що величина  $\delta\mu$  є квадратичною по полю. Таким чином, при обчисленнях лінійної залежності магнітного моменту від магнітного поля величиною  $\delta\mu$  можна нехтувати.

За відсутності магнітного поля для оцінки температурної залежності хімічного потенціалу  $\mu_1$  можна використати співвідношення [1]:

$$\mu_1 = \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right), \quad (3.3.18)$$

де

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.3.19)$$

- енергія Фермі виродженого ідеального газу електронів при  $H = 0$

Таким чином, умова  $\frac{\mu}{k_B T} \gg 1$  зводиться до умови  $\frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{T_F}{T} \gg 1$ .

При  $T_F \sim 10^4 K$  температурною залежністю хімічного потенціалу також можна нехтувати, і покласти  $M(T, V, \mu, H) = M(T, V, \varepsilon_F, H)$ . В цьому разі

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu_0}\right) = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0} = \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F}. \quad (3.3.20)$$

Магнітний момент (3.3.13) виродженого ідеального газу електронів отримає вигляд:

$$M = \frac{3(e\hbar)^2}{8k_B T_F} N \left( (m_e)^{-2} - \frac{(m^*)^{-2}}{3} \right) H. \quad (3.3.21)$$

Відповідний вираз для магнітної сприйнятливості

$$\chi = \frac{M}{VH} = \frac{3(e\hbar)^2}{8k_B T_F} n \left( (m_e)^{-2} - \frac{(m^*)^{-2}}{3} \right) = \chi_P + \chi_D, \quad (3.3.22)$$

де  $n = N/V$  – густина електронів провідності у металі.

Магнітна сприйнятливість  $\chi$  складається парамагнітної складової  $\chi_P$ , обумовленою наявністю власного магнітного моменту електрона (парамагнетизм Паулі) і діамагнітної складової  $\chi_D$ , яка пов'язана з квантуванням просторового руху електрона (діамагнетизм Ландау).

Відношення цих складових дорівнюється

$$\frac{\chi_D}{\chi_P} = -\frac{1}{3} \left( \frac{m_e}{m^*} \right)^2, \quad (3.3.23)$$

Для газу вільних електронів ( $m_e = m^*$ )

$$\frac{\chi_D}{\chi_P} = -\frac{1}{3}, \quad (3.3.24)$$

Тобто, газ вільних електронів є парамагнітним. Але у деяких металах (наприклад у вісмуті)  $m^*$  може бути малим, тоді газ електронів провідності буде діамагнітним.

Залежність  $\chi$  від концентрації електронів у формулі (3.3.22) визначається множителем

$$\frac{n}{T_F} = \frac{2m^* \sqrt[3]{n}}{k_B \hbar^2 (3\pi^2)}. \quad (3.3.25)$$

Якщо порівняти результати, які випливають зі співвідношення (3.3.22), з випадком ідеальних магнетиків, для яких виконується закон Кюрі і  $\chi \sim \frac{n}{T}$ , кидається в очі відсутність температурної залежності та слабка залежність від концентрації магнітної сприйнятливості виродженого ідеального газу електронів.

Це є прояви квантової статистики. Пояснення яких можна побачити, якщо проаналізувати вираз

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \mu} G(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.3.26)$$

де  $G(\varepsilon)$  – густина станів електронів, а  $f(\varepsilon)$  – функція розподілу Фермі

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \quad (3.3.27)$$

При  $T \rightarrow 0$ ,

$$f(\varepsilon) \rightarrow \vartheta(\varepsilon - \varepsilon_F),$$

де  $\vartheta(\varepsilon - \varepsilon_F)$  – ступінчата функція Хевісайда.

Тобто залежність  $f(\varepsilon)$  від енергії має вигляд сходинки, яка обривається при  $\varepsilon = \varepsilon_F$ . В цьому разі

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F), \quad (3.3.28)$$

і, при  $\mu \rightarrow \varepsilon_F$ ,

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = G(\varepsilon_F), \quad (3.3.29)$$

Таким чином, при  $T = 0$  у виникненні парамагнетизму та діаманетизму електронів провідності беруть участь не всі частинки, а тільки ті, енергії яких співпадають з енергією Фермі.

Наділі, при обчисленні  $M(T, V, \mu, H)$  ми спочатку довели, що при  $\hbar\omega_S, \hbar\omega_c \ll \mu \sim \varepsilon_F$  для малих значеннях магнітного поля, коли  $\hbar\omega_S, \hbar\omega_c \ll k_B T$ , хімічний потенціал не залежить від  $H$ , а вже потім використали оцінку температурної залежності  $\mu$  за формулою (3.3.18). Тому слід звернути на той факт, що При  $T \ll T_F = \varepsilon_F/k_B$ , ця ступінчата залежність  $f(\varepsilon)$  трохи розмивається, і пік похідної  $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$  має ширину порядку  $k_B T$ . Умова  $\hbar\omega_S, \hbar\omega_c \ll k_B T$  означає, що в області розмиття знаходиться багато магнітних рівнів енергії електрону.

Тобто чином, більш точним буде твердження, що у виникненні парамагнетизму та діаманетизму газу електронів провідності беруть участь не всі електрони, а лише ті, енергії яких лежать тонкому прошарку біля поверхні Фермі, товщина якого порядку  $k_B T \ll \varepsilon_F$ .

### **3.4 Ефект Де Гааза – Ван Альфена. Квазікласичний опис руху електронів. Формула Онзагера.**

При великих значеннях магнітного поля і низких температурах, коли  $\varepsilon_F \gg \hbar\omega_S, \hbar\omega_c \gg k_B T$  на експерименті спостерігають осциляції в залежності магнітного моменту та магнітної сприйнятливості від величини магнітного поля, які називають *ефектом Де Гааза – Ван Альфена*.

З умови  $\hbar\omega_S, \hbar\omega_c \gg k_B T$  виникає, що в прошарок біля поверхні Фермі товщиною порядку  $k_B T$  попадає лише один магнітний рівень енергії електрону.

Розроблено багато квантових методів для розгляду такого випадку (наприклад метод Ландау, який базується на обчисленні сум за формулою Пуассона [10], метод, які використовують перетворення Лапласа [11] ) але найпростіше пояснення ефекту Де Гааза – Ван Альфена рух електрона у

магнітному полі можна отримати за допомогою з *квазікласичного* опису руху електрону у магнітному полі, якщо припустити, що хімічний потенціал слабо залежить від магнітного поля [6]. Це можливо, оскільки проходження одного рівня енергії електрону через вказаний прошарок може здійснюватися при великих значеннях квантового числа  $n$ .

При квазікласичному описі рух електрону розглядається, як рух хвильового пакету, максимум якого знаходиться у точці  $\mathbf{k}$ . При цьому вважається, що імпульс електрону  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Положення електрону визначається координатою пакету  $\mathbf{r}$  а його швидкість  $\mathbf{v}$  відповідає груповій швидкості пакету.

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (3.4.1)$$

де  $\varepsilon(\mathbf{k})$  - енергія електрону.

Це узгоджується принципом невизначеності Гайзенберга, якщо вважати, що положення та координата визначаються з певною точністю, яка відповідає ширині пакету у імпульсному та координатному просторі.

Можна довести, що в цьому випадку мають місце рівняння, які аналогічні рівнянням Ньютона [3]. Для випадку руху електрона у магнітному полі ці рівняння мають вигляд:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}]. \quad (3.4.2)$$

Звідки видно, що компонента імпульсу  $k_H$ , яка є паралельною до магнітного поля зберігається.

Оскільки

$$\dot{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \dot{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{k} \mathbf{v} = 0, \quad (3.4.3)$$

то також зберігається і енергія.

Таким чином, траєкторія електрону у  $\mathbf{k}$  – просторі знаходиться на перетині ізоенергетичної поверхні

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon = const, \quad (3.4.4)$$

площиною, у якій

$$k_H = const. \quad (3.4.5)$$



Якщо ця траєкторія є замкненою кривою, то рух електрону у  $\mathbf{k}$  – просторі буде періодичним.

Для визначення періоду руху  $T_H$  розглянемо вектор  $\mathbf{k}$ , спрямований вздовж траєкторії. Зміна цього вектору з часом описується рівнянням

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}_\perp \times \mathbf{H}]. \quad (3.4.6)$$

В якому вектор  $\mathbf{v}_\perp \perp \mathbf{H}$ . Оскільки рух відбувається вздовж ізоенергетичної поверхні, то цей вектор одночасно є перпендикулярним до цієї поверхні. Таким чином

$$\frac{dk}{dt} = \frac{|e|H}{\hbar c} v_\perp. \quad (3.4.7)$$

Звідки випливає, що

$$T_H = \int_0^{T_c} dt = \frac{\hbar c}{|e|H} \oint \frac{dk}{v_\perp}. \quad (3.4.8)$$

У другому інтегралі інтегрування відбувається вздовж траєкторії руху у  $\mathbf{k}$  – просторі.

Цій формулі можна надати більш корисного вигляду, якщо звернути увагу на те, що

$$v_\perp = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk_\perp}, \quad (3.4.9)$$

де  $k_\perp$  - компонента вектору  $\mathbf{k}$  напрямку  $\mathbf{v}_\perp$ .

Оскільки  $dk dk_\perp$  - елемент площі перерізу ізоенергетичної поверхні площиною  $\mathbf{k}_H = \text{const}$ , то

$$T_H = \frac{\hbar^2 c}{|e|H} \oint \frac{dk dk_\perp}{d\varepsilon} = \frac{\hbar^2 c}{|e|H} \left( \frac{\partial S_k}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}_H}, \quad (3.4.10)$$

де

$$S_k = S_k(\varepsilon, \mathbf{k}_H) = \iint dk dk_\perp, \quad (3.4.11)$$

- площа вказаного перерізу.

Можна ввести частоту руху

$$\omega_H = \frac{2\pi}{T_c} = \frac{|e|\hbar}{cM_H}, \quad (3.4.12)$$

де

$$M_H = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left( \frac{\partial S_k}{\partial \varepsilon} \right)_{\mathbf{k}_H}, \quad (3.4.13)$$

- циклотронна маса, яка визначається властивостями траєкторії, але для вільного електрона вона співпадає з  $m_e$ .

У координатному просторі рух пакету складається з руху вздовж напрямку  $\mathbf{H}$  і руху по замкненій траєкторії у площині, яка є перпендикулярної до  $\mathbf{H}$ . Останній здійснюється з частотою  $\omega_H$ .

Траєкторії у координатному просторі є гвинтовими лініями які лежить на трубках. Ці трубки називають *трубками Ландау*.

З формули (3.4.6) випливає, що елементи поверхні на площині, в якій відбувається рух у  $\mathbf{k}$  – просторі, та елемент поверхні перпендикулярного  $\mathbf{H}$  до перерізу трубки Ландау пов'язані між собою співвідношенням типу  $dk_x dk_y = \left( \frac{c\hbar}{eH} \right)^2 dx dy$ , ( $dx = \frac{c\hbar}{eH} v_x dt$ ,  $dy = \frac{c\hbar}{eH} v_y dt$ ). Тому Площа перерізу трубок Ландау площиною перпендикулярною до  $\mathbf{H}$  пов'язана з  $S_k$  співвідношенням

$$S_c(\varepsilon, \mathbf{k}_H) = \left( \frac{c\hbar}{eH} \right)^2 S_k(\varepsilon, \mathbf{k}_H). \quad (3.4.14)$$

Онзагер звернув увагу, що цей квазікласичний опис можна доповнити *правилами квантування Бора-Зоммерфельда*, згідно до яких, при періодичному русі, інтеграли дії квантуються, тобто

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{q} = 2\pi\hbar(n + \gamma), \quad (3.4.15)$$

де -  $\mathbf{p}$  узагальнений імпульс,  $\mathbf{q}$  узагальнена координата,  $n$  – ціле число, а  $\gamma$  певна константа, а інтеграл обчислюється вздовж періодичної частини траєкторії.

Для електрона у магнітному полі, можна покласти  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$  і  $\mathbf{q} = \mathbf{r}$ .

З рівняння руху

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{H}], \quad (3.4.16)$$

випливає, що

$$\hbar \mathbf{k}(t) = \hbar \mathbf{k}(0) - \frac{e}{c} [(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)) \times \mathbf{H}]. \quad (3.4.17)$$

Початкові значення не вносять внеску у інтеграли по замкнених траєкторіях і можуть бути опущені. Тоді

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{q} = \oint \left( \frac{e}{c} [\mathbf{r} \times \mathbf{H}] - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) d\mathbf{r} = \frac{e}{c} \left( \mathbf{H} \oint [\mathbf{r} \times d\mathbf{r}] - \iint \mathbf{rot} \mathbf{A} d\mathbf{r} \right) = \frac{|e|}{c} H S_c = \Phi, \quad (3.4.18)$$

де  $\Phi$  – потік магнітного поля через поверхню перерізу трубки Ландау, обмеженою траєкторією періодичного руху у координатному просторі. Таким чином, з правил квантування Бора-Зоммерфельда випливає квантування потоку магнітного поля

$$\Phi = \frac{2\pi\hbar c}{|e|} (n + \gamma), \quad (3.4.19)$$

Це саме можна переписати у вигляді умов квантування  $S_k$

$$S_k = \frac{2\pi|e|}{c\hbar} H (n + \gamma), \quad (3.4.20)$$

Остання формула носить назву *формули Онсагера*.

Величина  $\gamma$  для непараболічної зони може залежати від енергії, але для зон з квадратичним законом дисперсії

$$\gamma = \frac{1}{2}, \quad (3.4.21)$$

тобто

$$S_c(H) = \frac{2\pi e H}{\hbar c} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.4.22)$$

Цю формулу можна застосувати для пояснення виникнення ефекту Де Гааза Ван Альфена, якщо прийняти, що при достатньо малих магнітних полях поверхня Фермі не залежить від магнітного поля і зв'язати осциляції магнітного моменту з змінами заселення трубок Ландау.

Дійсно, при  $T = 0$  заселяються лише ті стани, для яких енергія електронів менша або дорівнюється енергії Фермі. З Рис. 3 видно, що для трубки найбільшого перерізу, яка все ще знаходиться всередині поверхні Фермі, її зайнята електронами частина, зменшується зі зростанням  $H$  і зникає у момент її дотику до поверхні Фермі. Тобто у момент, коли,

$$S_n(H) = S_{max}^F, \quad (3.4.23)$$

де  $S_{max}^F$  – максимальний переріз поверхні Фермі площиною перпендикулярною до  $\mathbf{H}$ , внесок від цієї трубки зникає.

Якщо при цьому наступна трубка ще знаходиться всередині поверхні Фермі то може виникнути стрибок магнітного моменту.

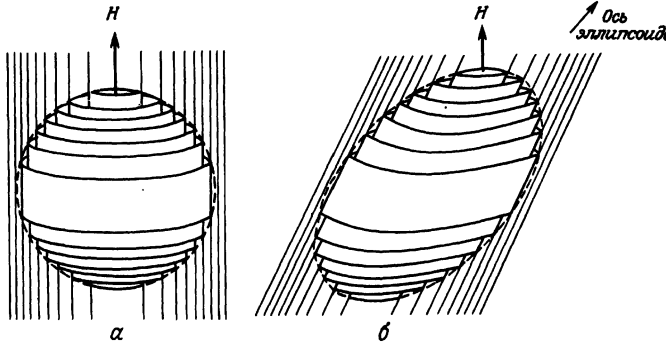


Рис. 3 Зміна заселення трубок Ландау при проходженні поверхні Фермі.

Такий стрибок буде пов'язаний з зміною заселення трубки, яка характеризується квантовим числом  $n$  виникає при  $H = H_n$ , причому

$$\frac{1}{H_n} = \frac{2\pi e}{\hbar c S_{max}^F} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.4.24)$$

Таким чином, процес стрибків заселення трубок буде періодичним, з періодом

$$\Delta \left( \frac{1}{H} \right) = \frac{1}{H_n} - \frac{1}{H_{n-1}} = \frac{2\pi e}{\hbar c S_{max}^F}, \quad (3.4.25)$$

Тобто, з періоду осциляцій магнітного моменту можна визначити  $S_{max}^F$  в залежності від орієнтації поля.

При збільшенні температури заселяються і ті трубки, які вийшли за поверхню Фермі. Таким чином осциляції магнітного моменту стають слабкішими.

При відстані між трубками, яка значна менша за  $k_B T$ , поблизу поверхні Фермі знаходиться багато трубок і ефект осциляцій зникає.

### 3.5 Оцінка залежності хімічного потенціалу від магнітного поля при $T \rightarrow 0$

З виразу для великого потенціалу

$$\Omega(T, V, \mu, H) = -\frac{1}{\beta} \sum_{k_x, k_z, n, M} \ln(1 + e^{-\beta(E(k_x, k_z, n, M) - \mu)}). \quad (3.5.1)$$

Випливає, що при  $T \rightarrow 0$

$$\Omega(0, V, \mu, H) = - \sum_{k_x, k_z, n, M} (\mu - E(k_x, k_z, n, M)) \theta(\mu - E(k_x, k_z, n, M)), \quad (3.5.2)$$

де

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (3.5.3)$$

- ступінчата функція Хевісайда,  $\mu$  - значення хімічного потенціалу, при  $T \rightarrow 0$ , або енергія Фермі.

Цей вираз відповідає термодинамічному співвідношенню

$$\Omega = U - TS, \quad (3.5.4)$$

З врахуванням того, що при  $T \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow 0$  і  $U \rightarrow U_0$ , де  $U_0$  – внутрішня енергія електронів при нульовій температурі, при якій електрони заповнюють всі стани з енергіями меншими за енергію Фермі.

$$E(k_x, k_z, n, M) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \hbar\omega_s M + \hbar\omega_o \left(n + \frac{1}{2}\right) = E(k_z, n, M), \quad (3.5.5)$$

Якщо перейти до інтегрування по  $\mathbf{k}$  з врахуванням виродження рівнів Ландау по  $k_x$  отримаємо

$$\Omega(0, V, \mu, H) = -\frac{Vm^*\hbar\omega_o}{4\pi^2\hbar^2} \int \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{M=\pm\frac{1}{2}} (\mu - E(k_z, n, M)) \theta(\mu - E(k_z, n, M)) dk_z. \quad (3.5.6)$$

В праву частину цього виразу дають внесок лише ті члени, для яких

$$0 \leq \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} < \mu - \hbar\omega_s M - \hbar\omega_o \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.5.7)$$

Таким чином виникають умови на межі інтегрування та значення індексів  $n, M$ .

Для спрощення обчислень вслід за [11], будемо вважати, що  $m^* = m_e$ , що має місце для газу вільних електронів. Тоді  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_o = 2\mu_B H$ .

Тоді матимуть місце співвідношення:

$$\varepsilon(n, M) = -\mu_B H M + \mu_B H(n + 1) = \mu_B H(2n + 1 - 2M), \quad (3.5.8)$$

$$\varepsilon\left(n, -\frac{1}{2}\right) = 2\mu_B H(n + 1), \quad (3.5.9)$$

$$\varepsilon\left(n, +\frac{1}{2}\right) = \begin{cases} 2\mu_B H n, & n \geq 1 \\ 0, & n = 0 \end{cases}. \quad (3.5.10)$$

Якщо позначити  $\mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} = A$ , то, при  $n = 0$ ,

$$\sum_{M=\pm\frac{1}{2}} (A - \varepsilon(0, M))\theta(A - \varepsilon(0, M)) = (A - 2\mu_B H)\theta(A - 2\mu_B H) + A\theta(A). \quad (3.5.11)$$

Підсумування по  $n > 0$  дає

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{M=\pm\frac{1}{2}} (A - \varepsilon(n, M))\theta(A - \varepsilon(n, M)) \\ = \sum_{n=1}^{\infty} (A - 2\mu_B H(n + 1))\theta(A - 2\mu_B H(n + 1)) \\ + \sum_{n=1}^{\infty} (A - 2\mu_B H n)\theta(A - 2\mu_B H n) \\ = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (A - 2\mu_B H)\theta(A - 2\mu_B H) - (A - 2\mu_B H)\theta(A - 2\mu_B H) \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

Таким чином

$$\begin{aligned}
 \Omega(0, V, \mu, H) &= -\frac{V|e|H}{4\pi^2\hbar^2c} \left[ \int \left( \mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) \theta \left( \mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \right) dk_z \right. \\
 &\quad \left. + 2 \int \sum_{n=1}^{\infty} \left( \mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} - 2\mu_B H n \right) \theta \left( \mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} - 2\mu_B H n \right) dk_z \right]
 \end{aligned} \tag{3.5.13}$$

Межі інтегрування задаються умовою

$$-\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\mu - 2\mu_B H n)} \leq k_z \leq \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\mu - 2\mu_B H n)}, \tag{3.5.14}$$

З якої випливає, що індекс  $n$  є обмежений зверху, оскільки

$$\mu - 2\mu_B H n \geq 0, \tag{3.5.15}$$

Після інтегрування отримуємо

$$\Omega(0, V, \mu, H) = -N\mu_B H \left[ \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\mu - 2\mu_B H n}{\mu_0} \right)^{\frac{3}{2}} \theta(\mu - 2\mu_B H n) \right], \tag{3.5.16}$$

де

$$\mu_0 = \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\hbar^2}{2m_e}, \tag{3.5.17}$$

- значення хімічного потенціалу у відсутності магнітного поля.

Якщо ввести позначення

$$x = \frac{\mu}{\mu_B H}. \tag{3.5.18}$$

Великий потенціал отримає вигляд

$$\Omega(0, V, \mu, H) = -N\mu_0 \left( \frac{\mu_B H}{\mu_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left[ x^{\frac{3}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{\frac{3}{2}} \theta(x - 2n) \right] = -N\mu_0 \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{f(x)}{x^{\frac{5}{2}}}, \tag{3.5.19}$$

де

$$f(x) = x^{\frac{3}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{\frac{3}{2}} \theta(x - 2n), \quad (3.5.20)$$

Наявність  $\theta(x - 2n)$  приводить до стрибків  $f(x)$ , у точках, де

$$x = x_l = \frac{\mu}{\mu_B H_l} = 2l, \quad (3.5.22)$$

а при

$$x_l \leq x < x_{l+1}, \quad (3.5.23)$$

$f(x)$  є неперервною функцією.

У відсутності магнітного поля величина енергії Фермі металів  $\varepsilon_F = \mu_0$  порядку 1 еВ, а величини  $\mu_B H$  при магнітних полях, які використовуються на експерименті, на багато порядків менші за  $\varepsilon_F$ . Тому, якщо припустити, що  $\mu \sim \mu_0 \gg \mu_B H$ , то умова

$$2l \leq \frac{\mu}{\mu_B H} < 2(l + 1), \quad (3.5.24)$$

може досягатись лише при великих значеннях  $l$ . При цьому  $x \gg 1$ , а розміри інтервалів неперервності  $|x - x_l| < 2$  є малими, порівняно з величинами  $x$ . Тому для оцінки функції

$$f(x) = x^{\frac{3}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{\frac{3}{2}} \theta(x - 2n), \quad (3.5.25)$$

можна знайти її значення  $\varphi(x_l)$  на лівому боці інтервалу неперервності, і використати розвинення Тейлора

$$f(x) = f(x_l + (x - x_l)) \approx f(x_l) + f'(x_l)(x - x_l), \quad (3.5.26)$$

де

$$f(2l) = 2 \sum_{n=0}^l (2l - 2n)^{\frac{3}{2}} - (2l)^{\frac{3}{2}} = 2^{\frac{5}{2}} \sum_{n=0}^l n^{\frac{3}{2}} - (2l)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.5.27)$$



Для підсумування скористаємося за формулою Ейлера -Маклорена (див. Додаток 3) у вигляді

$$\sum_{n=0}^l A(n) = \int_0^l A(n)dn + \frac{1}{2}(A(l) + A(0)), \quad (3.5.28)$$

Таким чином

$$2^{\frac{5}{2}} \sum_{n=0}^l n^{\frac{3}{2}} = 2^{\frac{5}{2}} \left( \int_0^l n^{\frac{3}{2}} dn + \frac{1}{2} l^{\frac{3}{2}} \right) = \frac{2}{5} x_l^{\frac{5}{2}} \left( 1 + \frac{5}{2x_l} \right), \quad (3.5.29)$$

$$f(x_l) = \frac{2}{5} x_l^{\frac{5}{2}}, \quad (3.5.30)$$

$$f(x) = \frac{2}{5} x_l^{\frac{5}{2}} + x_l^{\frac{3}{2}}(x - x_l), \quad (3.5.31)$$

Таким чином для великих  $x$

$$\Omega(x) = -\frac{2}{5} N \mu_0 \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left( 1 + O\left( \frac{1}{x^2} \right) \right), \quad (3.5.32)$$

З співвідношення

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (3.5.33)$$

Отримуємо

$$\mu = \mu_0 \left( 1 + O\left( \frac{1}{x^2} \right) \right), \quad (3.5.34)$$

Що дає виправдання використаному припущенню щодо оцінки  $\mu = \mu_0$  і означає, що осциляціями хімічного потенціалу можна нехтувати.

## **4. МОДЕЛЬ ГАЙЗЕНБЕРГА ДЛЯ ОПИСУ ФЕРОМАГНЕТИКІВ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНОНІВ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

### **4.1 Оцінка температури Кюрі за теорією молекулярного поля Вейса та її наслідки**

У парамагнетиках магнітний момент системи виникає за рахунок впорядкування орієнтацій моментів частинок у зовнішньому полі. У відсутності магнітного поля на відстанях значно більших за радіус магнітної взаємодії це впорядкування зникає і разом з цим зникає макроскопічний магнітний момент системи.

Існують магнетики, які у певному інтервалі температур мають ненульовий магнітний момент і при відсутності зовнішнього магнітного поля, а з підвищенням температури ведуть себе подібно до парамагнетиків. Таким чином можна думати, що у певному інтервалі температур ці магнетики демонструють наявність дальнього порядку у орієнтації магнітних моментів, який зникає при підвищенні температури. Тобто виникає фазовий перехід, пов'язаний з зникненням дальнього порядку. Прикладом таких магнетиків є феромагнетики, для яких температурна залежність магнітної сприйнятливості у парамагнітній фазі описується законом Кюрі – Вейса

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (4.1.1)$$

де  $C$  стала Кюрі, а  $T_c$  – температура Кюрі

Цей закон має місце при  $T > T_c$ . При  $T = T_c$  відбувається вказаний фазовий перехід, але при  $T \rightarrow T_c$  закон Кюрі – Вейса порушується.

Наявність спонтанної намагніченості і відхилення закону Кюрі – Вейса від закону Кюрі, який має місце для ідеальних парамагнетиків, пов'язане з наявністю взаємодії між магнітними моментами частинок. Тому проведення розрахунків магнітних властивостей феромагнетиків є складною задачею, яка на цей час розв'язана лише для деяких спрощених моделей.

Для формулювання моделі можна почати з розгляду теорії молекулярного поля Вейса, в якій вважається, що взаємодію між частинками, яка приводить до утворення дальнього порядку та спонтанної можна врахувати, якщо вважати що на кожну частинку діє додаткове магнітне поле ( $H_W$ ), напруженість якого пропорційна густині магнітного моменту системи

$$H_W = \lambda m, \quad (4.1.2)$$

Якщо покласти

$$m = \frac{C}{T} (H + \lambda m), \quad (4.1.3)$$

то можна отримати вираз для закону Кюрі – Вейсса за умови

$$T_C = C\lambda. \quad (4.1.4)$$

Але з експериментів випливає, що типові значення  $T_C \sim 10^2 - 10^3 K$ . Магнітні взаємодії між частинками дають значення, що на кілька порядків менше.

## 4.2 Модель Гайзенберга

Для пояснення виникнення молекулярного поля Вейсса та виникнення спонтанного намагнічення феромагнетиків Гайзенберг запропонував використати ефект спінового впорядкування, що виникає при ковалентному зв'язку між атомами. Походження цього впорядкування можна зрозуміти з розгляду основного стану молекули водню за методом Гайтлера – Лондона.

Розглянемо валентний зв'язок, який утворюється двома електронами двох атомів, ядра яких розташовані у точках  $\mathbf{r}_\alpha, \alpha = a, b$ . Координати електронів позначимо  $\mathbf{r}_j, j = 1, 2$ . При цьому позначимо  $\mathbf{r}_{j\alpha} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_\alpha$ ,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  і  $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta = \mathbf{R}$ . Тоді, при фіксованій відстані між ядрами, гамільтоніан цих електронів можна записати у вигляді

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1a} + \mathcal{H}_{2b} + V_{1b} + V_{2a} + V_{ab} + V_{12}, \quad (4.2.1)$$

де

$$\mathcal{H}_{j\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{j\alpha} - \frac{e^2}{r_{j\alpha}}, \quad (4.2.2)$$

- гамільтоніан електрона у ізольованого атомі,

$$V_{j\alpha} = -\frac{e^2}{r_{j\alpha}}, \quad (4.2.3)$$

- оператор взаємодії електрона одного атому з ядром іншого атому

$$V_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (4.2.4)$$

- оператор взаємодії між електронами

$$V_{\alpha\beta} = \frac{Ze^2}{r_{\alpha\beta}} = \frac{Ze^2}{R}, \quad (4.2.5)$$

- оператор взаємодії між ядрами.

Нехай  $\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{j\alpha})$  - власна функція  $\mathcal{H}_{j\alpha}$ , так, що

$$\mathcal{H}_{j\alpha} \varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{j\alpha}) = \varepsilon^{(0)} \varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{j\alpha}). \quad (4.2.6)$$

Якщо нехтувати перекриттям одночастинкових хвильових функцій центрованих на різних атомах то, з урахуванням принципу Паулі координатні частини двохелектродних хвильових функцій слід шукати у вигляді

$$\varphi^{(\pm)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{1a})\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{2b}) \pm \varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{1b})\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{2a})) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_0(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) \pm \varphi_{ex}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b})), \quad (4.2.7)$$

Відповідні енергії власних станів оператора  $\mathcal{H}$  матимуть вигляд

$$E^{(\pm)} = 2\varepsilon^{(0)} + Q \pm J, \quad (4.2.8)$$

де

$$Q = \langle \varphi_0 | V_{1b} + V_{2a} + V_{ab} + V_{12} | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_{ex} | V_{1b} + V_{2a} + V_{ab} + V_{12} | \varphi_{ex} \rangle, \quad (4.2.9)$$

- кулонівський інтеграл, який описує середнє значення кулонівської взаємодії, а

$$J = \langle \varphi_0 | V_{1b} + V_{2a} + V_{ab} + V_{12} | \varphi_{ex} \rangle, \quad (4.2.10)$$

- обмінний інтеграл, який описує обмінну взаємодію.

Досі розглядали лише координатну частину хвильової функції електронів і не враховували наявності спіну електронів. Оскільки оператор  $\mathcal{H}$  не містить спінової частини, то зберігається повний спін електронів

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2. \quad (4.2.11)$$

Причому

$$\mathbf{S}^2 = S(S + 1). \quad (4.2.12)$$

Оскільки  $s = \frac{1}{2}$  то  $S = 0, 1$  то повна хвильова функція повинна змінювати знак при перестановці електронів. Таким чином, спіновому стану з  $S = 0$  відповідатиме симетрична координатна функція  $\varphi^{(+)}$ , а спіновому стану з  $S = 1$  - антисиметрична координатна функція  $\varphi^{(-)}$ .

З врахуванням того, що

$$s_j^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}, \quad (4.2.13)$$

та співвідношення

$$(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = (\mathbf{s}_1)^2 + (\mathbf{s}_2)^2 + 2(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2), \quad (4.2.14)$$

отримуємо

$$2(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = S(S + 1) - \frac{3}{2}, \quad (4.2.15)$$

Таким чином, при  $S = 0$ ,  $(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = -\frac{3}{4}$ , а при  $S = 1$ ,  $(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \frac{1}{4}$ .

Тоді рівні енергії оператора  $\mathcal{H}$  можна записати у вигляді

$$E^{(\pm)} = E_S = 2\varepsilon^{(0)} + Q - J \left( \frac{1}{2} + 2(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \right), \quad (4.2.16)$$

Для молекули водню

$$E_0 = 2\varepsilon^{(0)} + Q - J, \quad (4.2.17)$$

$$E_1 = 2\varepsilon^{(0)} + Q + J, \quad (4.2.18)$$

В цьому разі  $J > 0$  і рівень синглетного стану ( $S = 0, M_S = 0$ ) нижчий за рівень триплетного стану ( $S = 1, M_S = 0, \pm 1$ ). В загальному випадку знак  $J$  може бути різним, оскільки у вираз для обмінного інтегралу входять додатна і від'ємна частини.

Узагальнюючи ці міркування на загальний випадок Гайзенберг запропонував для опису спонтанного впорядкування спінів модель головні властивості якої описуються на основі обмінної взаємодії

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2} \sum_{n \neq m} J_{nm}(\mathbf{S}_n, \mathbf{S}_m), \quad (4.2.19)$$

де  $\mathbf{S}_n$  та  $\mathbf{S}_m$  – оператори спінових моментів атомів, індекси  $n$  та  $m$  нумерують точки, в яких ці частинки знаходяться.

Молекулярне поле Вейса в точці  $n$  при застосуванні Гамільтоніану Гайзенберга має вигляд

$$H_W = - \sum_{m \neq n} J_{nm} \langle \mathbf{S} \rangle. \quad (4.2.20)$$

Обміні інтеграли можуть бути додатними і від’ємними. Феромагнітне впорядкування можливе коли  $J_{nm} < 0$ . Ці інтеграли формуються за рахунок електростатичної взаємодії і їх величина є достатньою для пояснення експериментальних значень температури Кюрі.

Тому модель Гайзенберга використовують для опису феромагнетизму. Оскільки ця модель є досить складною, то на її базі будують спрощені моделі, або розглядають її наслідки, при певних умовах. В цьому розділі будемо розглядати для випадок, коли  $T \rightarrow 0$ , за допомогою введення поняття спінових хвиль та магнонів – елементарних збуджень системи, яка знаходиться у основному стані.

Для випадку, коли атоми лежать на вузлах простої кристалічної ґратки, вектори  $n$  та  $m$  є координатами цих вузлів.

$$J_{nm} = J_{mn} = J_{(n+l),(m+l)} = J_{|n-m|}, \quad (4.2.21)$$

Проекції операторів спіну атому, який знаходиться в точці  $n$ , на висі декартової системи координат з ортами  $\mathbf{e}_\alpha$ , де  $\alpha = x, y, z$  будемо позначати,  $S_{n\alpha}$ . Для цих компонент спінів мають місце комутаційні співвідношення

$$[S_{n\alpha}, S_{m\beta}] = i\delta_{nm} \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha,\beta,\gamma} S_{n\gamma}, \quad (4.2.22)$$

де  $\varepsilon_{\alpha,\beta,\gamma} = (\mathbf{e}_{\alpha} [\mathbf{e}_{\beta} \times \mathbf{e}_{\gamma}])$  – символ Леві-Чевіта. Ці співвідношення випливають з того, що спіни різних атомів комутують, а для компонент спіну одного атому існують стандартні комутаційні співвідношення, відомі з квантової механіки.

Можна ввести оператор  $\alpha$  – і компоненти повного спіну

$$\mathcal{S}_{\alpha} = \sum_n S_{n\alpha}. \quad (4.2.23)$$

Оскільки

$$[\mathcal{S}_{\alpha}, \mathcal{H}_H] = -\frac{1}{2} \sum_l \sum_{n,m,\beta} J_{nm} [S_{l\alpha}, S_{n\beta} S_{m\beta}] = - \sum_{n,m,\beta} J_{nm} [S_{n\alpha}, S_{n\beta}] S_{m\beta} = -i \sum_{n,m,\beta,\gamma} J_{nm} \varepsilon_{\alpha,\beta,\gamma} S_{n\gamma} S_{m\beta} = 0. \quad (4.2.24)$$

Тобто

$$[\mathcal{H}_H, \mathcal{S}_Z] = 0, \quad (4.2.25)$$

Таким чином, можна обрати власні функції  $\mathcal{H}_H$  так, щоб вони одночасно були власними функціями  $\mathcal{S}_Z$ .

В подальшому будуть потрібні деякі співвідношення відомі з квантової механіки співвідношення, які доводяться у теорії операторів моментів. А саме те, що для довільних операторів моментів  $\hat{\mathbf{S}}$  можна ввести систему функцій  $\varphi_{S,M_S}$ , операторів  $\hat{S}^2$  та  $\hat{S}_Z$  так, що

$$\hat{S}^2 \varphi_{S,M_S} = S(S+1) \varphi_{S,M_S}, \quad (4.2.26)$$

$$\hat{S}_Z \varphi_{S,M_S} = M_S \varphi_{S,M_S}, \quad (4.2.27)$$

де  $S = m$ , або  $S = m + \frac{1}{2}$ , де  $m = 0, 1, 2, \dots$ , а  $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$

При цьому, дія операторів

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y, \quad (4.2.28)$$



на  $\varphi_{S,M_s}$  визначається співвідношеннями

$$\hat{S}_- \varphi_{S,M_s} = \sqrt{(S + M_s)(S - M_s + 1)} \varphi_{S,M_s-1}, \quad (4.2.29)$$

$$\hat{S}_+ \varphi_{S,M_s} = \sqrt{(S - M_s)(S + M_s + 1)} \varphi_{S,M_s+1}. \quad (4.2.30)$$

З врахуванням властивостей обмінних інтегралів, зручно записати  $\mathcal{H}_H$  у наступній формі

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{nm} (S_{nz} S_{mz} + S_{n+} S_{m-}), \quad (4.2.31)$$

де

$$S_{n\pm} = S_{nx} \pm i S_{ny}. \quad (4.2.32)$$

В наступних підрозділах розглянемо випадки коли  $S_n = \frac{1}{2}$  (мінімальне значення) і для великих  $S_n$ .

### 4.3 Спінові хвилі при $S_n = \frac{1}{2}$

Власні функції  $\mathcal{S}_z$  мають вигляд добутків функцій  $\psi_n(M_n)$ , де  $M_n = M = \pm \frac{1}{2}$ .

При однаковому для всіх атомів значенні  $M$  існує лише одна функція

$$\Psi_0(M) = \prod_n \psi_n(M), \quad (4.3.1)$$

для якої

$$\mathcal{S}_z \Psi_0(M) = \sum_n M \Psi_0(M). \quad (4.3.2)$$

В цьому випадку, ця функція повинна бути власною функцією оператора  $\mathcal{H}_H$

.

Дійсно, при  $n \neq m$ ,  $S_{n+}S_{m-}\Psi_0(M) = 0$ , т.ч.

$$\mathcal{H}_H\Psi_0(M) = -\frac{1}{2}\sum_{n,m}J_{nm}(S_{nz}S_{mz} + S_{n+}S_{m-})\Psi_0(M) = -\frac{1}{8}\sum_{n,m}J_{nm}\Psi_0(M), \quad (4.3.3)$$

Звідки випливає, що незалежно від  $M$

$$E_0 = -\frac{1}{8}\sum_{n,m}J_{nm}. \quad (4.3.4)$$

Розглянемо власні функції оператора  $S_Z$  для випадку коли значення  $M$  змінилось лише для одного атому. При цьому можна покласти

$$\Psi_{1m}(M) = \psi_m(-M) \prod_{n \neq m} \psi_n(M), \quad (4.3.5)$$

Тобто при  $n \neq m$  всі частинки мають однакові  $M_n = M$ , а при  $n = m$ , це значення змінюється на  $M_m = -M$ . В цьому разі

$$S_Z\Psi_{1m}(M) = \left(\sum_{n \neq m} M - M\right)\Psi_{1m}(M), \quad (4.3.6)$$

З того, що оператори  $S_Z$  та  $\mathcal{H}_H$  комутують, ще не випливає, що довільна власна функція  $S_Z$  є власною функцією  $\mathcal{H}_H$ . Але, оскільки власні значення  $S_Z$  не залежать від  $m$ , то функції, які одночасно будуть власними функціями  $\mathcal{H}_H$ , можна подати у вигляді лінійної комбінації функцій типу  $\Psi_{1m}(M)$ .

$$\Psi_1(M) = \sum_m a_m \Psi_{1m}(M). \quad (4.3.7)$$

З рівняння

$$\mathcal{H}_H\Psi_1(M) = E_1\Psi_1(M), \quad (4.3.8)$$

випливає система рівнянь

$$\sum_m \langle \Psi_{1n}(M) | \mathcal{H}_H - E_1 | \Psi_{1m}(M) \rangle a_m = 0, \quad (4.3.9)$$

або

$$\sum_m \left\langle \Psi_{1n}(M) \left| -\frac{1}{2}\sum_{n_1,m_1}J_{n_1,m_1}(S_{nz}S_{mz} + S_{n+}S_{m-}) - E_1 \right| \Psi_{1m}(M) \right\rangle a_m = 0, \quad (4.3.10)$$

Якщо використати властивості операторів спінових моментів, для  $S_n = \frac{1}{2}$ , цю систему рівнянь можна привести до вигляду

$$\sum_m \left\{ (E_0 - E_1) \delta_{nm} - \frac{1}{2} J_{n,m} \right\} a_m = 0, \quad (4.3.11)$$

Унаслідок трансляційної інваріантності  $J_{nm}$ , і теореми Блоха

$$a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikm}. \quad (4.3.12)$$

Тобто власні функції  $\mathcal{H}_H$  для станів, які розглядаються, мають вигляд плоских хвиль

$$\Psi_1(M, \mathbf{k}) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikm} \Psi_{1m}(M), \quad (4.3.13)$$

які називають *спіновими хвилями*

Закон дисперсії для таких хвиль задається рівнянням

$$E_1(\mathbf{k}) = E_0 + E(\mathbf{k}), \quad (4.3.14)$$

де

$$\Delta E(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2} \sum_m J_{0,m} e^{ikm} = 0, \quad (4.3.15)$$

Оскільки обмінний інтеграл швидко спадає з відстанню, то для визначення  $\Delta E(\mathbf{k})$  можна використати наближення «найближчих сусідів». В цьому наближенні для кубічного кристалу отримуємо

$$\Delta E(\mathbf{k}) = -J_{0,1} \{ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \}, \quad (4.3.16)$$

При  $|k_x a| \ll 1$  це дає

$$E(\mathbf{k}) = -3J_{0,1} + \frac{J_{0,1} a^2}{2} k^2 = -3J_{0,1} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*}, \quad (4.3.17)$$

де  $M^*$  - ефективна маса. Відмітимо, що для феромагнетику  $J_{0,1} > 0$ , тому  $M^* > 0$

Аналогічно попередньому можна розглянути стани  $S_z$  типу

$$\Psi_{2,m,n}(M) = \psi_m(-M)\psi_n(-M) \prod_{n_1 \neq m,n} \psi_{n_1}(M), \quad (4.3.18)$$

Але при цьому, визначення хвильових функцій  $\Psi_2(M)$  значно ускладняється, і для станів коли перевернуті багато спінів ці складнощі робляться непереборними.

Оскільки повний спектр енергій  $\mathcal{H}_H$  в цьому разі визначити неможливо, то застосування статистичної фізики для опису таких збуджень утруднюється.

#### 4.4 Спінові хвилі при $S_n > 1$

При  $S_n > 1$  для знаходження власних станів  $\mathcal{H}_H$  та статистики елементарних збуджень застосовують *Перетворення Голдстейна – Примакова*, яке базується на властивостях операторів моменту та операторів народження та знищення для Бозе-частинок [5],[4]. Для пояснення ідей, які лежать в основі цього перетворення, потрібно використати властивості операторів спіну і ввести деякі нові оператори.

За допомогою співвідношення

$$\hat{n} = S\hat{I} - \hat{S}_z, \quad (4.4.1)$$

де  $\hat{I}$  – одиничний оператор, визначимо *оператор відхилення*  $\hat{n}$ . Тоді

$$\hat{n}|S, M_s\rangle = (S\hat{I} - \hat{S}_z)|S, M_s\rangle = (S - M_s)|S, M_s\rangle = n|S, M_s\rangle, \quad (4.4.2)$$

Таким чином, вектори  $|S, M_s\rangle$  є власними векторами оператора  $\hat{n}$ , які відповідають його власним значенням  $n = S - M_s$ . При  $M_s = -S, -S+1, \dots, S$ ,  $n = 2S, 2S - 1, \dots, 0$ .

Оскільки  $M_s = S - n$ , то можна ввести вектори  $|n\rangle = |S, S - n\rangle$ , для яких

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle, \quad (4.4.3)$$

при  $n = 0, 1, \dots, 2S$ .

При цьому з співвідношень (4.2.29), (4.2.30) випливає, що

$$S_-|n\rangle = \sqrt{(2S - n)(n + 1)}|S, S - (n + 1)\rangle = \sqrt{n + 1}\sqrt{2S}\sqrt{1 - \frac{n}{2S}}|n + 1\rangle, \quad (4.4.4)$$

$$S_+|n\rangle = \sqrt{n(2S - n + 1)}|S, S - (n - 1)\rangle = \sqrt{n}\sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n-1}{2S}}|n-1\rangle, \quad (4.4.5)$$

Якщо

ввести

оператори

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad (4.4.6)$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad (4.4.7)$$

то з визначення цих операторів випливатиме, що

$$a^+a|n\rangle = a^+\sqrt{n}|n-1\rangle = n|n\rangle, \quad (4.4.8)$$

Тобто,

можна

покласти

$$\hat{n} = a^+a, \quad (4.4.9)$$

При цьому

$$[a, a^+]|n\rangle = a\sqrt{n+1}|n+1\rangle - a^+\sqrt{n}|n-1\rangle = (n+1)|n\rangle - n|n\rangle = |n\rangle, \quad (4.4.10)$$

Таким чином, для операторів  $a, a^+$  виконуються такі самі комутаційні співвідношення, як і для відповідних операторів Бозонів

$$[a, a^+] = 1, \quad (4.4.11)$$

Різниця між справжніми бозевськими операторами та операторами  $a, a^+$  полягає у обмеженості спектру оператора зсуву  $\hat{n} = a^+a$  ( $n = 0, 1, \dots, 2S$ ).

Через оператори  $a, a^+$  можна визначити всі компоненти  $S_\gamma$ , виходячи з того, як діють ці оператори на вектори  $|n\rangle$ :

$$\hat{S}_z|n\rangle = (S - n)|n\rangle = (S - a^+a)|n\rangle, \quad (4.4.12)$$

$$S_-|n\rangle = \sqrt{n+1}\sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n}{2S}}|n+1\rangle = a^+\sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a^+a}{2S}}|n\rangle, \quad (4.4.13)$$

$$S_+|n\rangle = \sqrt{n}\sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n-1}{2S}}|n-1\rangle = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a^+a}{2S}}a|n\rangle. \quad (4.4.14)$$

Розглянемо тепер систему, яка складається з однакових частинок з  $S_n = S$ . Оскільки компоненти операторів  $S_n$  та  $S_m$ , при  $n \neq m$ , комутують, то для кожного з них можна ввести оператори  $a_n^+$  та  $a_n$ , які задовольняють комутаційним співвідношенням

$$[a_n, a_m^+] = \delta_{nm}, \quad (4.4.15)$$

При цьому оператор Гайзенберга

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{nm} (S_{nz} S_{mz} + S_{n+} S_{m-}), \quad (4.4.16)$$

отримає вигляд

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{nm} \left( (S - a_n^+ a_n)(S - a_m^+ a_m) + 2S a_m^+ a_n \sqrt{\left(1 - \frac{a_m^+ a_m}{2S}\right) \left(1 - \frac{a_n^+ a_n}{2S}\right)} \right), \quad (4.4.17)$$

Цей вираз для оператору  $\mathcal{H}_H$  є точним, але він не відповідає випадку невзаємодіючих квазічастинок.

Розглянемо випадок, коли

$$\left\langle \frac{a_n^+ a_n}{2S} \right\rangle \ll 1. \quad (4.4.18)$$

Тоді

$$\mathcal{H}_H \approx -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{nm} S^2 - \frac{S}{2} \sum_{n,m} J_{nm} (2a_n^+ a_n - a_n^+ a_m), \quad (4.4.19)$$

За допомогою перетворення

$$a_n^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikn} b_k^+, \quad (4.4.20)$$

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikn} b_k, \quad (4.4.21)$$

можна здійснити перехід від вузельного представлення до  $\mathbf{k}$  – простору.

Після цього перетворення  $\mathcal{H}_H$  прийме вигляд

$$\mathcal{H}_H = E_0 + \sum_k \Delta E(\mathbf{k}) b_k^+ b_k, \quad (4.4.22)$$

де

$$E_0 = -\frac{S^2}{2} \sum_{n,m} J_{nm}, \quad (4.4.23)$$

$$\Delta E(\mathbf{k}) = \left( -S \sum_n J_{n,0} e^{i\mathbf{k}n} \right). \quad (4.4.24)$$

Зауважимо, що при  $S = \frac{1}{2}$ , ці співвідношення співпадають з тими, які ми отримали для раніше для спінових хвиль.

Оскільки перетворення від вузельного представлення до представлення хвильових векторів (4.4.20), (4.4.21) є унітарним, то для нових операторів  $b_k^+$  та  $b_k$  будуть мати місце комутаційні співвідношення

$$[b_k, b_{k'}^+] = \delta_{kk'}. \quad (4.4.25)$$

Таким чином оператор

$$n_k = b_k^+ b_k, \quad (4.4.26)$$

можна розглядати, як оператор кількості збуджень, які називають *магнонами*.

Для цих квазічастинок можна знайти величину  $\langle n_k \rangle$ , яка буде відрізнятись від функції розподілу Планка. Але, зважаючи на те, що взаємодією магнонів між собою можна нехтувати лише при  $\langle \frac{a_n^+ a_n}{2S} \rangle \ll 1$ , то для випадку низьких температур можна покласти

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\Delta E(k)}{k_B T}} - 1}, \quad (4.4.27)$$

так само, як і для фононів.

При низьких температурах на значення теплоємності дають внесок довгохвильові збудження, для опису яких можна використати наближення ефективної маси, яке у кристалі кубічної симетрії приводить до виразу

$$\Delta E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*}, \quad (4.4.28)$$

де

$$M^* = \frac{\hbar^2}{2SJa^2}, \quad (4.4.29)$$

Звідси випливає, що густина станів магнонів в довгохвильовому наближенні має вигляд

$$G(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\right) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\right) d^3\mathbf{k} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} = VA\sqrt{E}, \quad (4.4.)$$

Причому вирази для внутрішньої енергії та теплоємності, обумовлених магнонами, будуть визначатися співвідношеннями

$$U_m = \sum_{\mathbf{k}} \Delta E(\mathbf{k}) \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \int_0^\infty \frac{EG(E)dE}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} = VAI_{\frac{3}{2}}(k_B T)^{\frac{5}{2}}, \quad (4.4.31)$$

$$C_m = \frac{\partial U_m}{\partial T} = \frac{5k_B}{2} VAI_{\frac{3}{2}}(k_B T)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.4.32)$$

де

$$I_\alpha = \int_0^\infty \frac{x^\alpha dx}{e^x - 1}, \quad (4.4.33)$$

Звернемо увагу, що при низьких температурах частина теплоємності кристалу, яка пов'язана з коливаннями ґратки, обумовлюється акустичними коливаннями. Ці коливання мають лінійний закон дисперсії і, відповідно, густину станів  $G(E) \sim E^2$ . Тому для цієї частини теплоємності виконується закон Дебая  $C_{ph} = \sigma T^3$ . Оскільки частин теплоємності, яка обумовлена магнонами,  $C_m = \sigma' T^{2.5}$ , то при низьких температурах її можна спостерігати на експерименті. І це, певною мірою, підтверджує застосовність моделі Гайзенберга для опису феромагнетизму.

Якщо прийняти, що при  $T = 0$  всі атоми знаходяться у станах з максимальним значенням спини, то можна обчислити магнітний момент системи, який виникає за рахунок збудження магнонів при низьких температурах за відсутності зовнішнього магнітного поля, або спонтанне намагнічування, яке виникає у феромагнетиках у моделі Гайзенберга

$$\langle M \rangle = g\mu_B \sum_n \langle S - a_n^+ a_n \rangle = NM_0 - g\mu_B \langle N_m \rangle, \quad (4.4.34)$$

де

$$\langle N_m \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \quad (4.4.35)$$



- середня кількість магнонів, а

$$\langle N_m \rangle = \int_0^{\infty} \frac{G(E)dE}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} = V A I_{\frac{1}{2}}(k_B T)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.4.36)$$

## ДОДАТКИ

### 1. Обчислення деяких інтегралів, що містять кути Ейлера та спряжені до них узагальнені імпульси

Розглянемо інтеграли

$$J^{(3)} = \int f \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2(p_\varphi, p_\psi, p_\vartheta, \varphi, \psi, \theta) + V(\varphi, \psi, \theta) \right) dp_\varphi d\varphi dp_\psi d\psi dp_\vartheta d\theta$$

$$J^{(2)} = \int f \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 I_j \Omega_j^2(p_\varphi, p_\vartheta, \varphi, \theta)^2 + V(\varphi, \theta) \right) dp_\varphi d\varphi dp_\vartheta d\theta$$

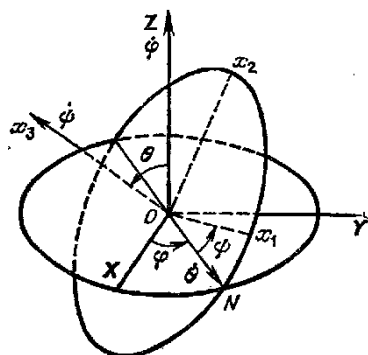
де

$$H^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2(p_\varphi, p_\psi, p_\vartheta, \varphi, \psi, \theta) + V(\varphi, \psi, \theta)$$

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 I_j \Omega_j^2(p_\varphi, p_\vartheta, \varphi, \theta)^2 + V(\varphi, \psi, \theta)$$

- функції Гамільтона нелінійної та лінійної молекули, Молекула розглядається, як «абсолютно тверде тіло», де  $I_j$  – головні значення тензору інерції у власній системі координат пов'язаною з частинкою, а  $\Omega_j$  – компоненти вектору кутової швидкості у цій самій системі координат. Інтегрування проводиться по областях значень кутів, і значеннях узагальнених імпульсів  $(-\infty, +\infty)$ .

#### Випадок нелінійної молекули



Орієнтація нелінійної молекули задається 3-ма кутами Ейлера  $(\varphi, \psi, \theta)$ , показаними на рисунку, де  $(X, Y, Z)$  - висі «лабораторної системи координат», а  $(x_1, x_2, x_3)$  - висі власної системи координат тензору інерції, пов'язаної з молекулою.

Зв'язок між вектором кутової швидкості та кутами Ейлера  $(\varphi, \psi, \theta) = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  задається кінематичними рівняннями Ейлера, які можна записати у вигляді

$$\boldsymbol{\Omega} = \sum_{j=1}^3 \Omega_j \mathbf{e}_j = \dot{\boldsymbol{\varphi}} + \dot{\boldsymbol{\psi}} + \dot{\boldsymbol{\theta}} = \sum_{j=1}^3 \dot{\alpha}_j \mathbf{e}_{\alpha_j}$$

де  $\mathbf{e}_i$  – орти власної системи координат тензору інерції, а  $\mathbf{e}_{\alpha_j}$  – одиничні вектори, спрямовані вдовж векторів  $\dot{\boldsymbol{\varphi}}, \dot{\boldsymbol{\psi}}$  та  $\dot{\boldsymbol{\theta}}$ . Т.ч. отримуємо

$$\Omega_i = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}^3 \dot{\alpha}_j (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{\alpha_j}) = \sum_{j=1}^3 a_{ij} \dot{\alpha}_j$$

**NB:** Компоненти матриці  $a_{ij} = (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{\alpha_j})$  не залежать від  $\dot{\alpha}_j$ , тобто залежність  $\omega_i$  від  $\dot{\alpha}_j$  є лінійною. Тобто

$$\frac{\partial \Omega_i}{\partial \dot{\alpha}_j} = a_{ij}$$

Функцію Лагранжа можна записати у вигляді

$$L(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dot{\alpha}_1, \dot{\alpha}_2, \dot{\alpha}_3) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 I_i \Omega_i^2(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dot{\alpha}_1, \dot{\alpha}_2, \dot{\alpha}_3) - V(\varphi, \psi, \theta)$$

Узагальнені імпульси задаються співвідношеннями

$$p_{\alpha_j} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}_j} = \sum_{i=1}^3 I_i \Omega_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial \dot{\alpha}_j} = \sum_{i=1}^3 I_i \Omega_i a_{ij}$$

де

$$a_{ij} = (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{\alpha_j})$$

Звідки

$$\frac{\partial p_{\alpha_j}}{\partial \Omega_i} = I_i a_{ij}$$

$$\frac{\partial(p_{\alpha_1}, p_{\alpha_2}, p_{\alpha_3})}{\partial(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)} = \det\{I_i a_{ij}\} = I_1 I_2 I_3 \det\{a_{ij}\}$$

Для обчислення  $\det\{a_{ij}\}$  приймемо до уваги, що, при

$$\sum_{i=1}^3 (\mathbf{e}_{\alpha_{j_1}} \mathbf{e}_i) (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_{\alpha_{j_2}}) = (\mathbf{e}_{\alpha_{j_1}} \mathbf{e}_{\alpha_{j_2}}) = b_{\alpha_{j_1} \alpha_{j_2}}$$

тобто

$$\hat{a}^T \hat{a} = \hat{b}$$

Оскільки

$$\det\{\hat{a}^T \hat{a}\} = (\det\{\hat{a}\})^2 = \det\{\hat{b}\}$$

З наведеного рисунку

$$\det\{\hat{b}\} = \det(\mathbf{e}_{\alpha_{j_1}} \mathbf{e}_{\alpha_{j_2}}) = \begin{vmatrix} 1 & \cos\theta & 0 \\ \cos\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1 - (\cos\theta)^2 = (\sin\theta)^2$$

Тобто

$$\det\{a_{ij}\} = \sin\theta$$

Таким чином

$$\begin{aligned} J^{(3)} &= \int f \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2 + V(\varphi, \psi, \theta) \right) dp_\varphi dp_\psi dp_\vartheta d\psi d\varphi d\theta \\ &= I_1 I_2 I_3 f \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 I_j \Omega_j^2 + V(\varphi, \psi, \theta) \right) d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 \sin\theta d\psi d\varphi d\theta \end{aligned}$$

Випадок **лінійної молекули** досліджується аналогічно, при цьому

$$\frac{\partial(p_\varphi, dp_\vartheta)}{\partial(\Omega_1, \Omega_2)} = I^2 \sin\theta$$

$$\begin{aligned} J^{(2)} &= \int f \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 I \Omega_j^2 (p_\varphi, p_\vartheta, \varphi, \theta)^2 + V(\varphi, \theta) \right) dp_\varphi dp_\vartheta d\varphi d\theta \\ &= I^2 \int f \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 I \Omega_j^2 + V(\varphi, \theta) \right) d\Omega_1 d\Omega_2 d\varphi d\theta \end{aligned}$$

## 2. Теорема Вігнера - Еккарта

Нехай  $J$  – оператор кутового моменту, а вектори  $|jm\rangle$  є власними векторами операторів  $J^2$  та  $J_z$ . Так, що

$$J^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle$$

і

$$J_z|jm\rangle = m|jm\rangle$$

З компонент векторів довільної природи можна побудувати сферичні тензорні оператори  $T_q^k$  ( $k$  – додатне ціле, або напівціле число, яке називають рангом оператора,  $q = -k, -k+1, \dots, k$ ) [12].

Теорема Вігнера – Еккарта використовується для обчислення матричних елементів  $\langle jm|T_q^k|j'm'\rangle$  і стверджує, що

$$\langle jm|T_q^k|j'm'\rangle = \langle j|T^k|j'\rangle C_{kqj'm'}^{jm}$$

де  $\langle j|T^k|j'\rangle$  – “приведений елемент”, який не залежить від значень  $m$  та  $q$ ,  $C_{kqj'm'}^{jm}$  – коефіцієнт Клебша-Гордона.

Скалярний добуток двох векторів довільної природи є тензорним оператором нульового рангу, а вектор – можна подати у вигляді лінійної комбінації тензорів першого рангу.

Таким чином, з цієї теореми зокрема випливає, що в межах одного мультиплету матричні елементи операторів  $L$  та  $S$  будуть пропорційними матричним елементам оператора повного моменту  $J = L + S$ .

Якщо розглянути суму довільних операторів моменту

$$L = \sum_j l_j$$

то матричні елементи компонент операторів  $l_j$  в межах мультиплету, який характеризується заданими значеннями  $L^2$  та  $L_z$ , також будуть пропорційними матричним елементам компонент оператору  $L$ .

### 3 Формула Ейлера-Маклорена

Для функції  $\varphi(x)$ , яка, при  $x \in [0, m]$ , є неперервною разом зі своїми похідними до  $k$ -го порядку включно, можна записати формулу Ейлера-Маклорена [13],[14], яка дає можливість знайти асимптотичну оцінку розвинення суми дискретних значень  $\varphi(n)$ . Цю формулу можна записати у вигляді

$$\sum_{n=1}^m \varphi(n) = \int_0^m \varphi(x) dx + \frac{1}{2}(\varphi(x) - \varphi(0)) + \sum_{j=1}^k \frac{B_{2j}}{(2j)!} (\varphi^{(2j-1)}(m) - \varphi^{(2j-1)}(0)) + R_k$$

де  $B_{2j}$  – числа Бернуллі, а  $R_k$  - залишковий член. Якщо обрати  $k = 2$  і використати значення чисел Бернуллі  $B_2 = \frac{1}{6}$  та  $B_4 = -\frac{1}{30}$ , то отримаємо вираз

$$\sum_{n=1}^m \varphi(n) = \int_0^m \varphi(x) dx + \frac{1}{2}(\varphi(x) - \varphi(0)) + \frac{1}{12}(\varphi^{(1)}(m) - \varphi^{(1)}(0)) - \frac{1}{720}(\varphi^{(3)}(m) - \varphi^{(3)}(0)) + R_2$$

Строгий аналіз застосовності формули Ейлерп-Маклорена потребує оцінки  $R_k$  - залишкового члену  $R_k$ , який може мати немонотонну залежність від індексу  $k$ . Для цього застосовують різноманітні формули, які можна знайти у книгах [13],[14] та у інших джерелах.

Для випадку, який розглядається у підрозділі (2.2) використані наведені нижче перетворення, які виправдовуються умовою  $\hbar\omega_c/k_B T \ll 1$  і властивостями функції  $F(x)$ :

$$\sum_{n=1}^{\infty} F(n+a) \approx \int_a^{\infty} F(x)dx - \frac{1}{2}F(a) - \frac{1}{12}F'(a)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_{\frac{1}{2}}^{\infty} F(x)dx + \frac{1}{2}F\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{12}F'\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$= \int_0^{\infty} F(x)dx - \int_0^{\frac{1}{2}} F(x)dx + \frac{1}{2}F\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{12}F'\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$F(x) \approx F(0) + F'(0)x$$

$$\int_0^{\frac{1}{2}} F(x)dx \approx \int_0^{\frac{1}{2}} (F(0) + F'(0)x)dx = \frac{1}{2}F(0) + \frac{1}{8}F'(0)$$

$$\frac{1}{2}F\left(\frac{1}{2}\right) \approx \frac{1}{2}F(0) + \frac{1}{4}F'(0)$$

$$\frac{1}{12}F'\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{12}F'(0)$$

При використанні цієї формули для оцінки хімічного потенціалу у розділі (3.5) малою величиною фактично є  $\hbar\omega_c/\mu$ . Але сам вигляд  $f(x)$  не дозволяє збільшити кількість членів розвинення.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Федорченко А.М. Теоретична фізика:Т.2: Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. - К.: Вища школа, 1993
2. Д.Д. Шека. Основи магнетизму – К., 2012
3. І.П. Пінкевич, В.Й. Сугаков. Теорія твердого тіла. – К., 2006
4. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. — М. : Наука, 1967
5. Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. - Мир, 1985
6. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах. – М. Мир, 1986
7. Dionne G.F. Magnetic Oxides, Springer, 2009
8. Боровик Е.С., Еременко В. В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2005
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Т.ІІІ: Квантовая механика. Нерелятивистская теория. - М.: Наука, 1974
- 10.Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Т.V: Статистическая физика: Ч.1. - М.: Наука, 1976
- 11.Румер Ю.Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М. ФИЗМАТЛИТ, 1972
- 12.Мессиа А. Квантовая механика. Том ІІ. 1978-1979
- 13.Федорюк М.В. СМБ. Асимптотика интегралы и ряды. М.: Наука, 1987
- 14.Цегелик Г.Г. Чисельні методи. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету, 2004.