Письма в ЖЭТФ, том 68, вып.4, стр.275 - 280

О ФЕРРОМАГНЕТИЗМЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ

Р.О.Зайцев

Российский научный центр "Курчатовский Институт"

123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 1998 г.

На основе представления о сильном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке установлена возможность существования ферромагнитной неустойчивости в системе с перескоками между d-электронными состояниями атомов, находящихся в высокоспиновых состояниях и образующих ОЦК решетку. Построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения в зависимости от степени заполнения d-оболочки.

PACS: 75.10.-b

Сильное внутриатомное электрон-электронное взаимодействие является причиной существенного увеличения спиновой части магнитной восприимчивости. Однако попытка объяснить возникновение ферромагнетизма железа и кобальта в рамках теории Стонера приводит к противоречивым результатам, связанным с большими нецелыми значениями магнитного момента насыщения [1]. В настоящей работе анализируется возможность возникновения ферромагнетизма железа на основе предположения о реализации высокоспиновых $e_g^2t_{2g}$ дырочных состояний ($S = 3/2$), которые резонируют с двухдырочными e_g^2-состояниями ($S = 1$).

Изучается простейшая модель электронных переходов к соседнему атому в ОЦК решетке без изменения проекции спина, так что гамильтониан взаимодействия определяется единственным интегралом перескока t.

Энергия Хаббарда является наибольшим энергетическим параметром, поэтому ниже она считается бесконечной.

Уравнения для вариаций N-частичных чисел заполнения δn_N^s, где $s = 1, 2...m-$ номера N-частичных наинизших по энергии состояний, могут быть получены из общего уравнения для средних от T-произведений из оператора уничтожения $\hat{a}_\nu$ на линейную комбинацию m сопряженных X-операторов с произвольными коэффициентами β_s:

$$\hat{a}_\nu = \sum_{s=1}^{m} g_s \hat{X}_\alpha^{(N-1,N(s))}, \quad \sum_s g_s\beta_s n_N^{(s)} = T\sum_{s,k} g_k\beta_s \sum_{\omega,\mathbf{p}} G_\omega^{k,s}(\mathbf{p}) f_s \exp(i\omega\delta). \qquad (1)$$

Здесь g_k – заданные генеалогические коэффициенты, δ – бесконечно малая положительная величина, $G_\omega^{k,s}(\mathbf{p})$ – компоненты Фурье одночастичной функции Грина, которая в нульпетлевом приближении определяется через свою обратную матрицу. Для ОЦК кристалла и без учета гибридизации она может быть записана следующим образом [2]:

$$\hat{G}_\omega^{k,s}(\mathbf{p}) = \left[\delta_{k,s}\left(i\omega - \Sigma_s + \mu + \sigma H\right) - f_k g_k t_{\mathbf{p}} g_s\right]^{-1}. \qquad (2)$$

В частном случае переходов между высокоспиновыми состояниями индексы s удобно заменить номерами уровней зеемановских мультиплетов S_z, расщепленных под влиянием слабого магнитного поля δH.

Можно заметить, что вариации чисел заполнения отдельных компонент мультиплета связаны между собой простейшим уравнением [3]

$$\delta n^{(S_z)} \approx \delta\left(n_0 \exp(wS^z H)\right) = wn_0 S^z \delta H n^{(S_z)}, \qquad S_z = -S, -S+1, ..., S.$$

Отсюда получаем соотношения, не зависящие ни от гиромагнитного фактора w, ни от "нулевых" чисел заполнения n_0:

$$\delta n^{(k\sigma)} = k\delta n^{(\sigma)}, \quad \sigma = \pm 1; \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm S \tag{3a}$$

– для целочисленных значений полного спина S;

$$\delta n^{((k+1/2)\sigma)} = (2k+1)\delta n^{(\sigma/2)}, \quad \sigma = \pm 1; \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm(S - 1/2) \tag{3b}$$

– для полуцелых значений полного спина S.

Установим соотношения связи между вариациями различных высокоспиновых мультиплетов, образованных частицами, число которых отличается на единицу. Ограничимся нульпетлевым приближением (приближение "Хаббард I"[2]), когда все собственно-энергетические части Σ в определении (2) считаются постоянными и попросту добавляются к химическому потенциалу.

Предположим сначала, что коэффициенты β_s удовлетворяют условиям ортогональности: $\sum\limits_s g_s\beta_s = 0$. В результате варьирования чисел заполнения по величине внешнего магнитного поля и перехода к пределу $H \to 0$ получаем соотношения, не зависящие явно от величины приложенного внешнего поля:

$$\sum_{k=1}^{m} g_k\beta_k\delta n_N^k = \frac{T}{g^2}\sum_{k,n}\sum_{\omega,\mathbf{p}} g_s g_n G_\omega^{s;n}(\mathbf{p})\exp(i\omega\delta)\sum_k g_k\beta_k\delta f_N^k = K_0\sum_k g_k\beta_k\delta f_N^k. \tag{4}$$

Здесь величина K_0 – среднее значение виртуальной функции Грина(2), вычисленной при нулевом внешнем магнитном поле, f_N^k – так называемые концевые множители, равные сумме чисел заполнения, отвечающих заданному переходу между отдельными мультиплетами. Соответственно этому для $N = 2S$ и целочисленного значения спина S имеем [3,4]:

$$|g_k| = \sqrt{(S+k)/2S}, \quad \delta f_N^k = \delta n_N^{(k\sigma)} + \delta n_{N-1}^{((k-1/2)\sigma)}, \tag{5a}$$

где $k = 1 - S, 2 - S...S$. Подставляя это определение в уравнение (4) и используя соотношения (3a) вместе с условием ортогональности, получаем:

$$(1 - K_0)\delta n_{2S}^{(\sigma)} = 2K_0\delta n_{2S-1}^{(\sigma/2)}. \tag{6a}$$

Если же $N = 2S$, но полный спин полуцелый, тогда переписываем уравнение (4) через числа заполнения $\delta n_N^{((k+1/2)\sigma)}$, генеалогические коэффициенты g_k и концевые множители:

$$|g_k| = \sqrt{(S+k+1/2)/2S}, \quad \delta f_N^k = \delta n_N^{((k+1/2)\sigma)} + \delta n_{N-1}^{(k\sigma)}, \tag{5b}$$

где $k = -S + 1/2, -S + 3/2...S - 1/2$. В результате подстановки в уравнение (4) и суммирования по целочисленным значениям k от $-S + 1/2$ до $S + 1/2$ находим соотношение, аналогичное (6a):

$$2(1 - K_0)\delta n_{2S}^{(\sigma/2)} = K_0\delta n_{2S-1}^{(\sigma)}. \tag{6b}$$

Соотношения (3) и (5) позволяют выразить все вариации друг через друга и подставить их в уравнение состояния, которое получим из (1) при условии $\beta_s = g_s$:

$$\sum_{s=1}^{m} g_s^2 \delta n_N^{(s)} = T \sum_{s,k} g_s g_k \sum_{\omega,\mathbf{p}} \delta \left\{ G_\omega^{s,k}(\mathbf{p}) f_k \right\} \exp(i\omega\delta) =$$

$$= \left(K_0 + g^2 f D_1 \right) \sum_k g_k^2 \delta f_N^{(k)} - g^2 f_0 \sigma D_0 \delta H. \qquad (7)$$

Здесь все коэффициенты вычисляются при нулевом магнитном поле и выражаются через интегралы от функции Ферми $n_F(\epsilon)$ и ее производной $n'_F(\epsilon)$:

$$K_0 = \sum_{\mathbf{p}} n_F\left(\xi(\mathbf{p})\right); \quad D_n = \sum_{\mathbf{p}} t^n(\mathbf{p}) n'_F\left(\xi(\mathbf{p})\right); \quad \xi(\mathbf{p}) = g^2 f t(\mathbf{p}) - \mu. \qquad (8)$$

Химический потенциал μ определяется при $H = 0$ через суммарное число n_s- и n_d-состояний, заданное через условие электронейтральности для каждого элемента переходной группы:

$$n_d = [n_d] + f R_{[n_d]+1} K_0, \quad h_d = [h_d] + f R_{[h_d]+1} K_0. \qquad (9)$$

Здесь квадратные скобки обозначают целую часть среднего числа частиц (n_d) или дырок ($h_d = 10 - n_d$) в недозаполненной d-оболочке. Концевые множители f при нулевом поле и все коэффициенты заданы для каждого целочисленного интервала изменения переменных n_d или h_d и сведены в таблицу (HSS – high spin states)

Interval	f	g^2	$S_{[n_d]}$	$R_{[n_d]+1}$	γ_d	HSS	Ferro ($n_d < n_*$)
$1 < n_d < 2$	$(4 - n_d)/18$	3	1/2	9	1/3	t_{2g}^2	$1 < n_d < 1.24$
$2 < n_d < 3$	$(5n_d - 6)/36$	2	1	4	2/3	t_{2g}^3	$2 < n_d < 2.15$
$3 < n_d < 4$	$(14 - 3n_d)/20$	5/2	3/2	10	1	$t_{2g}^3 e_g$	$3 < n_d < 3.55$
$4 < n_d < 5$	$(2n_d - 5)/30$	3	2	6	4/3	$t_{2g}^3 e_g^2$	$4 < n_d < 4.25$
Interval		g^2	$S_{[h_d]}$	$R_{[h_d]+1}$	γ_d	HSS	Ferro ($h_d < h_*$)
$4 < h_d < 5$	$(3h_d - 10)/30$	3	2	6	4/3	$t_{2g}^3 e_g^2$	$4 < h_d < 4.18$
$3 < h_d < 4$	$(8 - h_d)/60$	5	3/2	15	1	$t_{2g}^2 e_g^2$	$3 < h_d < 3.38$
$2 < h_d < 3$	$(10 - 3h_d)/12$	2	1	12	2/3	$t_{2g} e_g^2$	$2 < h_d < 2.61$
$1 < h_d < 2$	$(2 + h_d)/12$	3/2	1/2	3	1/3	e_g^2	$1 < h_d < 1.14$

Окончательное уравнение для нахождения магнитной восприимчивости можно получить подстановкой в уравнение (7) всех вариаций для всевозможных значений проекции спина – из уравнения (6a) или (6b). В конечном счете условие положительности магнитной восприимчивости имеет простейший вид:

$$K_0 \left(1 - K_0\right) > g^2 f D_1 \left(\gamma_d + K_0\right). \qquad (10)$$

В этом соотношении безразмерная величина γ_d выражается через квадраты генеалогических коэффициентов g_k^2. В случае переходов между меньшим (по числу N) и полуцелым (по спину S) ($N - 1 = 2S' = 2S - 1$) и бóльшим целым ($N = 2S$) высокоспиновыми состояниями

$$\gamma_d = g^{-2} \sum_{k=-S+1}^{S} (2k - 1) g_k^2, \quad g^2 = \sum_{k=-S+1}^{S} g_k^2. \qquad (11a)$$

Для переходов между меньшим целым $N-1=2S'=2S-1$ и бо́льшим полуцелым $N=2S$ высокоспиновыми состояниями

$$\gamma_d = g^{-2}\sum_{k=-S+1/2}^{S-1/2} 2kg_k^2, \quad g^2=\sum_{k=-S+1/2}^{S-1/2} g_k^2. \tag{11b}$$

Конкретные значения g^2 и γ_d приведены в таблице.

При рассмотрении однопетлевых собственно-энергетических диаграмм достаточно вычислить отдельные петли, а затем произвести их суммирование с учетом правил коммутации, определяющих отличные от нуля вершинные части кинематического взаимодействия [3]. Так в простейшей модели без гибридизации имеем только диагональные собственно-энергетические части. Для наиболее важного случая $2<h_d<3$, относящегося к α-железу, имеем:

$$\Sigma_1^{(\sigma)} = 2W_1^{(\sigma)} + 3W_3^{(-\sigma)}, \quad \Sigma_2^{(\sigma)} = 2W_2^{(\sigma)} + 3W_2^{(-\sigma)} - W_3^{(-\sigma)},$$

$$\Sigma_3^{(\sigma)} = 3W_1^{(-\sigma)} - W_2^{(-\sigma)} + 2W_3^{(\sigma)}. \tag{12}$$

Здесь

$$W_s^{(\sigma)} = T\sum_{k,\omega,\mathbf{p}} t_{\mathbf{p}}^{s,k} G_\omega^{k,s}(\mathbf{p})$$

– сумма произведений матричных элементов матрицы перехода $g_s t(\mathbf{p}) g_k$ на элементы матрицы виртуальной функции Грина (2), относящейся к заданной проекции спина.

Можно заметить, что в отсутствие поля интегралы $W_k^{(\sigma)}$ отличаются только множителями: $W_k^{(\sigma)}(0) = g_k^2\nu$, так что в этом приближении учет собственно-энергетических частей сводится к изменению химического потенциала.

Следующей задачей является вычисление поправок $\delta\Sigma_k$, пропорциональных первой степени магнитного поля.

Уравнение, связывающее между собой вариации чисел заполнения, содержат теперь также вариации собственно-энергетических частей. Так, при условии $g_3\beta_3 = g_1\beta_1$, $g_2\beta_2 = -2g_1\beta_1$ вместо (3b) имеем следующее выражение:

$$(1-K_0)(\delta n_{\mathrm{III}}^{(3/2)} - 3\delta n_{\mathrm{III}}^{(1/2)}) = A(\mu)(\delta\Sigma_1 - 2\delta\Sigma_2 + \delta\Sigma_3). \tag{13}$$

Если же положить $\beta_2=0$, $g_3\beta_3 = -g_1\beta_1$, тогда имеем:

$$(1-K_0)(\delta n_{\mathrm{III}}^{(3/2)} + \delta n_{\mathrm{III}}^{(1/2)}) - 2K_0\delta n_{\mathrm{II}} = A(\mu)(\delta\Sigma_1 - \delta\Sigma_3). \tag{14}$$

Здесь

$$A(\mu) = \sum_{\mathbf{p}} \frac{n_F(\xi_{\mathbf{p}}) - n_F(-\mu)}{g^2 t_{\mathbf{p}}}.$$

Вариации концевых множителей выражаются через вариации чисел заполнения с помощью общих соотношений (5a), (5b).

Вариация виртуальной функции Грина δG приобретает новые слагаемые:

$$g_1^2\delta n_{\mathrm{III}}^{(3\sigma/2)} + g_2^2\delta n_{\mathrm{III}}^{(\sigma/2)} + g_3^2\delta n_{\mathrm{III}}^{(-\sigma/2)} = K_0\sum_{k=1,2,3} g_k^2\delta f_k^{(\sigma)} +$$

$$+f\sum_{k=1,2,3} g_k^2\delta\Sigma_k^{(\sigma)}D_0+g^2f\sum_{k=1,2,3} g_k^2\delta f_k^{(\sigma)}D_1-g^2f\sigma\delta HD_0. \quad (15)$$

Три дополнительных уравнения для $\delta\Sigma_k$ получаем непосредственно из их определения через интегралы от функции Грина (11), что соответствует однопетлевому приближению:

$$\delta\Sigma_k^{(\sigma)}=-\delta\Sigma_k^{(-\sigma)}=-\left[F_{k,n}^{(0)}-D_{k,n}^{(1)}\right]\delta\Sigma_n^{(\sigma)}+g^2D_{k,n}^{(2)}\delta f_n^{(\sigma)}-\sigma\delta HR_kD_1. \quad (16)$$

Матрицы

$$\hat{D}^{(n)}=\sum_{\mathbf{p}} t_{\mathbf{p}}^n n_F'(\xi_{\mathbf{p}})\hat{U}$$

отличаются температурным множителем и пропорциональны одной и той же матрице $\hat{U}_{n,m}=R_ng_m/g^2$, которая выражается через численные значения матрицы $\hat{S}$, построенной в соответствии с определением (12) матрицы собственной энергии:

$$\hat{S}=\begin{pmatrix} 2g_1^2=2; & 0; & -3g_3^2=-1\\ 0; & -g_2^2=-2/3; & g_3^2=1/3\\ -3g_1^2=-3; & g_2^2=2/3; & 2g_3^2=2/3\end{pmatrix}, \quad R_k=\sum_n S_{k,n}=\left(1,-\frac{1}{3},-\frac{5}{3}\right). \quad (17)$$

Матрица $\hat{U}$ представляется в виде произведений

$$U_{k,n}=R_kg_n/g^2=\sum_m S_{k,m}g_n/g^2, \quad g^2=\sum_k g_k^2=2. \quad (18)$$

Оператор $\hat{F}^{(0)}=Q(\mu)\hat{W}$, где $Q(\mu)=\left[K_0-n_F(-\mu)\right]/fg^2$. Матрица $\hat{W}$ имеет нулевую сумму элементов каждой строки:

$$W_{n,m}=U_{n,m}-S_{n,m}=\sum_p S_{n,p}g_m/g^2-S_{n,m}. \quad (19)$$

В результате получаем уравнение для определения границы ферромагнитной устойчивости:

$$Q=1 \quad \text{или} \quad h_*^*=8/3; \quad (20a)$$

$$\{3K_0(1-K_0)-2fD_1(2+3K_0)\}\{9(1+2Q)+D_1(-1+6Q)\}=$$

$$=2D_2\{fD_0(2+3K_0)(1-6Q)-20A(\mu)\}. \quad (20b)$$

Область ферромагнитной неустойчивости, $(14/5>h_d>8/3)$, полученная согласно условию (20a), существует совершенно независимо от области $2<h_d<h_*$, получаемой из решения (20b). Поскольку $h_*<8/3$, то ниже рассматривается ферромагнитная неустойчивость, отвечающая решению уравнения (20b), которое примыкает к приближенному решению уравнения (10).

Вычисления точек критической концентрации n_* и h_*, ниже которой возникает ферромагнитная неустойчивость при $T=0$, были произведены в модели полуэллиптической затравочной плотности состояний по переменной t_p (см. таблицу). На основании критерия (10) ферромагнитная неустойчивость была обнаружена внутри каждого целочисленного интервала изменения концентрации d-электронов, где электроны (или дырки) резонируют между высокоспиновыми состояниями (см. таблицу). Исключение представляют области малой концентрации частиц: $n_d<1$ и дырок: $h_d=10-n_d<1$, где система резонирует между пустыми и одночастичными или однодырочными состояниями. Появление отдельных областей ферромагнитной неустойчивости обусловлено возможностью изменения знака амплитуды рассеяния для ферми-возбуждений с противоположными спинами.

Наибольший интерес для сравнения с экспериментом представляет электронный интервал $7 < n_d < 8$, соответствующий ферромагнитному α-железу, которое имеет ОЦК решетку. В дырочном представлении $2 < h_d < 3$, так что здесь резонируют двухдырочные e_g^2- и трехдырочные $e_g^2 t_g$-состояния.

Для простейшей модели полуэллиптической зоны находим следующую область существования ферромагнитной неустойчивости: $2 < h_d < 2.61$ – в нульпетлевом приближении, $2 < h_d < 2.52$ – в однопетлевом приближении.

Наблюдаемое значение магнитного момента насыщения $\approx 2.2\mu_B$ соответствует концентрации, находящейся внутри ферромагнитной области.

Настоящая работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и была написана в согласии с проектом 98-02-17388.

---

1. Д.Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*,М.: Металлургия, 1988.
2. J.Hubbard, Proc. Roy. Soc. **277**, 237 (1964).
3. Р.О.Зайцев, ЖЭТФ **112**, 2223 (1997).
4. Д.Е.Смирнов, Ю.Ф.Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, М.: Наука, 1977.