
O ferromagnetyzmie, zwłaszcza metalicznym (wędrównym)¹, słów kilka

A few words on the theme of ferromagnetism (in particular the itinerant one)

Jacek Wojtkiewicz*, Piotr Chankowski**

Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

Abstrakt. Zjawiska magnetyczne, mające rozliczne zastosowania w powszechnie wykorzystywanych urządzeniach, są uwarunkowane efektami kwantowymi. W artykule omawiamy główne modele teoretyczne mające zadować sprawę z zasadniczych aspektów różnych układów fizycznych wykazujących właściwości magnetyczne, na gruncie których próbuje się zrozumieć mechanizmy odpowiedzialne za te właściwości.

Słowa kluczowe: ferromagnetyzm, ferromagnetyzm wędrówny, ferromagnetyzm metaliczny, mechanika kwantowa, mechanika statystyczna, spin, uporządkowania magnetyczne, przemiany fazowe

Abstract. Magnetic phenomena which have numerous application in commonly used devices are conditioned by quantum effects. In this article we present the main theoretical models which are believed to capture the most important aspects of different physical systems exhibiting magnetic properties and discuss how on their ground one tries to understand mechanisms responsible for these properties.

Keywords: ferromagnetism, itinerant ferromagnetism, metallic ferromagnetism, quantum mechanics, statistical mechanics, spin, magnetic orderings, phase transitions

1. Prolog: Gdzie spojrzeć, wszędzie magnesy...²

Czy tytuł Prologu to nie przesada? Ano, rozejrzyjmy się, zaglądając też do wnętrza różnych urządzeń...

Początek dnia. Budzimy się i – niezależnie od humoru – przystępujemy do porannych rytuałów. Włączamy radio albo słuchamy wiadomości za pośrednictwem smartfona lub laptopa. Słuchamy z czego? Z głośników! A w nich – magnesy...

W smartfonach i laptopach mamy kolekcje zdjęć, filmów czy pliki muzyczne. Gdzie je zapisujemy? Na dyskach wewnętrznych lub zewnętrznych. Obecnie są to głównie dyski SSD, w których magnesów nie ma, ale spora część urządzeń (zwłaszcza zewnętrznych) to dyski twarde; tu pamięć wykorzystuje magnesy. Cofając się do poprzednich epok komputerowych: pamięć zewnętrzna większości urządzeń wykorzystywała magnesy (z epizodem płyt CD i DVD), a przed dyskami twardymi były dyskietki, taśmy magnetyczne... Obecnie zapis magnetyczny

stanowi mniejszość, ale kto wie, czy to się w przyszłości nie zmieni za sprawą *magnesów molekularnych*.

Wychodzimy z domu udając się do pracy lub szkoły, niektórzy piechotą lub rowerem, ale większość jedzie samochodem, autobusem, tramwajem czy hulajnogą elektryczną. W każdym z tych środków transportu znajdziemy silnik elektryczny (najczęściej niejeden). I w wielu z nich znowu – magnesy... (w niektórych elektromagnesach). A za 10-15 lat, gdy wybierzemy się w dalszą podróż pociągiem, bardzo możliwe, że będzie to maglew (od ang. *magnetic levitation*), czyli pojazd unoszący się na poduszce magnetycznej.

A skąd się bierze prąd do zasilania wszystkich urządzeń, którymi posługujemy się na każdym kroku? Z elektrowni: cieplnych (główne jeszcze u nas źródło), ale też z ogniw fotowoltaicznych i elektrowni wiatrowych. A w wiatrakach mamy prądnice z magnesami; typowa turbina o mocy megawata zawiera kilkaset kilogramów materiałów magnetycznych.

Jak więc widać z powyższej wyliczanki, magnesy rzeczywiście są wszędzie. Celem tego artykułu będzie więc przybliżenie czytelnikom zjawiska *ferromagnetyzmu*, które jest wykorzystywane w powszechnie znanych

1. ang. *itinerant*

*ORCID: 0000-0001-6030-0177

**ORCID: 0000-0002-8897-3426

2. Aluzja do: „Gdzie poźrzeć, wszędy rąbią: a to buk do huty, a to sosnę na smołę, a to dąb na szkutę...” (czyje to?).

urządzeniach, a przede wszystkim omówienie prób wyjaśnienia mechanizmu powstawania uporządkowania ferromagnetycznego w ramach różnych modeli teoretycznych. Ferromagnetyzm, a szerzej w ogóle magnetyzm różnych substancji, ma swoje korzenie w mikroskopowej budowie materii i efektach kwantowych. W istocie, Bohr i Van Leeuwen orzekli w swoim twierdzeniu, że *mechanika statystyczna oparta na teoriach klasycznych nie przewiduje spontanicznego namagnesowania* [1, 48]. Co więcej, dla magnetyzmu kluczowe jest to, że elektrony, a także całe atomy pierwiastków traktowane jak cząstki złożone o dobrze określonym spinie, podlegają fundamentalnej zasadzie zwanej związkiem spinu ze statystyką, która w przypadku cząstek o spinie połówkowym (jak elektron) jest szerzej znana pod nazwą zakazu Pauliego.

Jednym z modeli najczęściej przywoływanych popularnych (i nie tylko) objaśnień powstawania ferromagnetyzmu jest model Isinga. Tymczasem on, jakkolwiek nadal bardzo ważny dla niektórych klas magnetyków oraz jako laboratorium teoretyczne, nie może być uważany za fundamentalne wyjaśnienie, gdyż nie stosuje się w ogóle ani do ferromagnetyzmu metali ani do *ferromagnetyzmu wędrownego*, który powinny (gdyż doświadczalne tego potwierdzenie jest, jeśli już, wciąż słabe) wykazywać zimne gazy odpychających się atomów, będące obecnie przedmiotem wielu badań. Dlatego po przypomnieniu historycznie pierwszej ogólnej metody analizy zjawiska powstawania uporządkowania, zwanej metodą pola molekularnego, i krótkim przedstawieniu modelu Isinga, omówimy modele bardziej skomplikowane: kwantowy i klasyczny model Heisenberga, model cząstek oddziałujących, mogących przemieszczać się w całej dostępnej przestrzeni (ma on zastosowanie przede wszystkim do zimnych gazów atomowych) oraz model Hubbarda odpowiedni dla magnetyzmu ciał stałych. Skupimy się na intuicjach fizycznych leżących u podstaw każdego z nich i ścisłych wynikach dotyczących przewidywania przez te modele występowania uporządkowania magnetycznego.

2. Krótko o długim okresie, czyli: Z ferromagnetyzmem przez wieki, od starożytności do końca wieku XIX

Zjawisko magnetyzmu znano już w starożytności. Starożytni Grecy obserwowali zjawisko przyciągania żelaza przez minerał zwany *magnetytem* (czyli rudę żelaza Fe_3O_4) wydobywaną w prowincji Magnesia [1]. Zjawisko to znali również Chińczycy, którzy ponadto zauważyli skłonność do ustawiania się odpowiednio ukształtowanych kawałków magnetytu wzdłuż kierunku północ-południe i wykorzystali ten fakt do budowy kompasu [2]. Grecy też wiedzieli, że końce magnesów mogą się przyciągać bądź odpychać. W XIII w. systematyczne badania

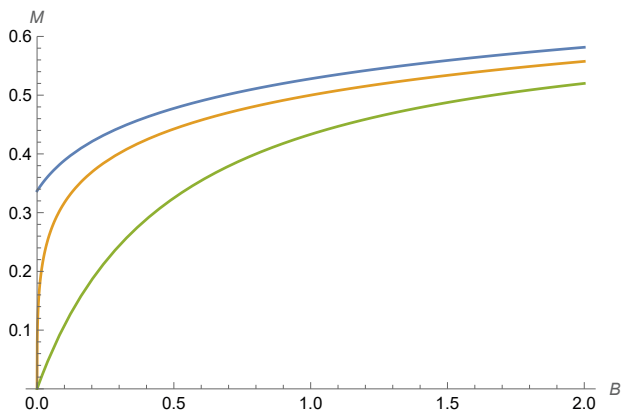
magnetyzmu prowadził Petrus Peregrinus, którego obserwacje i eksperymenty można uznać za początek metody naukowej; wyprzedził on znacznie swoją epokę. Jemu to zawdzięczamy nazwę *bieguny magnetyczne* – w analogii do biegunów Ziemi; zaobserwował też niemożność rozdzielenia biegunów przez przepołowienie magnesu. W XVI w. wiele obserwacji poczynił William Gilbert. Zauważył m.in., że składowane pręty żelazne z czasem się magnesują, oraz że energicznie uderzony namagnesowany pręt żelazny przestaje być magnesem. Na tej podstawie wysnuł hipotezę, że żelazo mieści w sobie mikroskopijne magnesiki, które podczas magnesowania ustawiają się równolegle, a wstrząs burzy ten porządek. Sformułował również wniosek, że cała Ziemia jest jednym wielkim magnesem, którego bieguny pokrywają się z geograficznymi³. Te i inne obserwacje oraz wyniki eksperymentów spisał w monumentalnym, czterotomowym dziele *De magnete*, używanym jeszcze w XIX w. Nie można tu nie wspomnieć o (niezwiązanym bezpośrednio z tematem artykułu, ale fundamentalnym) związku elektryczności z magnetyzmem. Za sprawą i dokonania Hansa Ch. Oersteda, Heinricha Lenza, Michaela Faradaya, Jamesa C. Maxwella powstał termin *elektromagnetyzm*, za którym kryje się ważny fakt, że zjawiska elektryczne i magnetyczne są nierozdzielnie ze sobą związane, gdy występują zmieniające się w czasie pola. Tu jednak będziemy się zajmować tylko sytuacjami *statycznymi*.

W tym mniej więcej czasie, po wielkiej syntezie Maxwella, przeprowadzono bardziej systematyczne pomiary, dotyczące ferromagnetyzmu. Pierwszoplanową postacią był tu Pierre Curie⁴. Wiedzano już wtedy, że namagnesowanie substancji magnetycznych można zniszczyć przez dostatecznie silne ich podgrzanie. Namagnesowanie np. żelaza może istnieć tylko do temperatury ok. $770^{\circ}C$; poniżej niej żelazo wykazuje właściwości ferromagnetyczne (tj. namagnesowanie kawałka żelaza utrzymuje się po wyłączeniu pola magnetycznego – występuje jego spontaniczne namagnesowanie), a powyżej zachowuje się jak paramagnetyk (rys. 0).

W pewnej temperaturze T_c , nazwanej później *temperaturą Curie lub temperaturą krytyczną*, zachodzi więc przemiana fazowa pomiędzy fazami: paramagnetyczną i ferromagnetyczną. Rozszerzając i systematyzując znane

3. Legendy o górach magnetycznych, które wyciągają żelazne elementy z okrętów, prowadząc do ich zatopienia (taką katastrofę wdzięcznie opisał B. Leśmian w *Przygodach Sindbada żeglarza*; Sindbad przeżył zatopienie okrętu, bo na czas wskoczył do żelaznego kociołka, w którym pofrunął na Górę Magnetyczną. W jaki sposób się potem ewakuował z Góry... kto wie, ten wie, a kto nie wie, niech sięgnie do lektury), zapewne mają związek z tą wizją.

4. Z prac dotyczących ferromagnetyzmu był znany jeszcze przed odkryciem wraz z Marią Curie-Skłodowską polonu i radu.



Rys. 0. Namagnesowanie jako funkcja przyłożonego pola magnetycznego dla różnych temperatur; krzywa zielona: $T > T_c$ – zachowanie paramagnetyczne; krzywa niebieska: $T < T_c$ – zachowanie ferromagnetyczne, czyli występowanie namagnesowania spontanicznego, tzn. niezerowego w zerowym polu; krzywa pomarańczowa: $T = T_c$ – brak spontanicznego namagnesowania, ale podatność (tj. nachylenie krzywej w zerowym polu) jest nieskończona

już wcześniej wyniki, Pierre Curie przeprowadził pomiary namagnesowania wielu substancji jako funkcji temperatury i przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, wyznaczając ich temperatury [3].

3. Pierwsze wyjaśnienia teoretyczne: Curie, Weiss

Pierwszą próbę wyjaśnienia powstawania uporządkowania magnetycznego podjął Pierre Weiss w roku 1907 [4], rozwijając intuicje Curie, który dostrzegł pewną analogię przemiany fazowej w materiałach magnetycznych do przemiany fazowej ciec–para jakościowo dobrze ujmowanej równaniem stanu van der Waalsa. Weiss przyjął, że substancja magnetyczna jest tworzona przez oddziałujące wzajemnie *cząsteczki magnetyczne* i że sumaryczne pole magnetyczne wytwarzane przez pozostałe cząsteczki, jakie działa na taką pojedynczą cząsteczkę, można zastąpić efektywnym *polem molekularnym B_m* (do którego należy jeszcze dodać zewnętrzne pole magnetyczne B). Teorię tę Weiss nazwał *teorią pola molekularnego*. Równanie, które wyznacza pole B_m , zwane jest dziś równaniem *teorii pola średniego*.

Postać tego równania najłatwiej otrzymać rozpatrując pojedynczy spin, mogący przyjmować dwie wartości: plus i minus, umieszczony w polu magnetycznym.⁵ Jego energia swobodna f i namagnesowanie m przypadające na jeden spin układu wielu takich spinów w temperaturze

rze T są dane wzorami

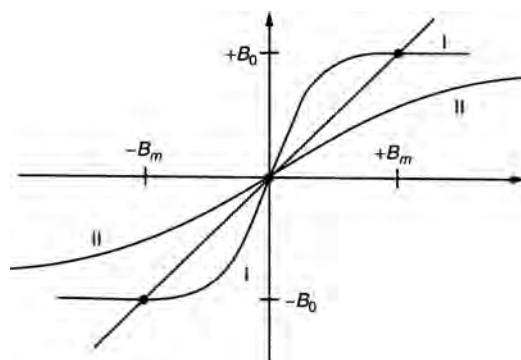
$$f = -k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right], \quad (1)$$

$$m = -\frac{\partial}{\partial B} \left[\frac{f}{k_B T} \right] = \mu \operatorname{tgh} \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right), \quad (2)$$

w których μ jest momentem magnetycznym związanym ze spinem, a k_B stałą Boltzmann. Założenie Weissa, że $B_m \propto m$ prowadzi do równania na B_m

$$B_m = B_0 \operatorname{tgh} \left[\frac{\mu(B + B_m)}{k_B T} \right], \quad (3)$$

w którym B_0 jest pewną stałą proporcjonalności. Po wyznaczeniu stąd B_m jako funkcji temperatury i pola magnetycznego, możemy z (1) i (2) łatwo otrzymać wszystkie charakterystyki termodynamiczne magnetyka, tzn. jego energię wewnętrzną, ciepło właściwe, podatność i, oczywiście, namagnesowanie jako funkcje T i B .



Rys. 1. Ilustracja graficzna równania teorii pola średniego (3) dla $T > T_c$ i $T < T_c$; gdy $T > T_c$; jedynym rozwiązaniem, tzn. przecięciem krzywej i prostej jest rozwiązanie zerowe $B_m = 0$; gdy $T < T_c$ mamy trzy rozwiązania, z czego fizyczne są niezerowe – odpowiada to niezerowemu spontanicznemu namagnesowaniu [1]

Zobaczmy, jak z równania (3) wynika pojawianie się spontanicznego namagnesowania. Przyjmijmy w tym wzorze $B = 0$. Jakościowe cechy rozwiązania najłatwiej zobaczyć na rys. 1, na którym rozwiązaniami będą punkty przecięcia prostej reprezentującej lewą stronę równania (3) z wykresem funkcji stojącej po jego prawej stronie. Lewa strona (3) ma zawsze taką samą postać, a prawa zależy od temperatury. Jak widać, zawsze istnieje rozwiązanie $B_m = 0$. Dla wysokich temperatur tangens kąta nachylenia wykresu z prawej strony zawsze jest mniejszy niż 1 i to rozwiązanie jest jedyne. Gdy jednak temperatura staje się niższa niż

$$T_c = \frac{\mu B_0}{k_B}, \quad (4)$$

pojawiają się dwa niezerowe rozwiązania, odpowiadające stanom o przeciwnym namagnesowaniu. Otrzymujemy w ten sposób temperaturę krytyczną (Curie) T_c wyrażoną za pomocą parametrów modelu. Trzeba jeszcze

5. To, że spiny i momenty magnetyczne cząstek są skwantowane ustalono dopiero ok. 20 lat później. Choć Weiss rozpatrywał klasyczny dipol oddziałujący z polem to, jak się okazuje, szczegółowa natura momentów magnetycznych nie ma tu znaczenia: wzory klasyczny i kwantowy, mają podobną postać. Tu więc, dla prostoty, użyjemy wzorów kwantowych znanych z elementarnej fizyki statystycznej.

spośród tych trzech wybrać rozwiązania fizyczne, tzn. minimalizujące *energię swobodną*. Okazuje się, że gdy $T < T_c$, właściwymi rozwiązaniami są te o niezerowym polu molekularnym B_m .

Model zaproponowany przez Weissa był dużym osiągnięciem. Okazało się, że proste założenia dotyczące mikroskopowej struktury magnetyka (choć nieprecyzyjne – ale też trudno było w tych czasach powiedzieć cokolwiek o cząsteczkach magnetycznych oprócz intuicyjnego stwierdzenia, że mają właściwości dipoli magnetycznych) w naturalny sposób wyjaśniają zachodzenie przemiany fazowej i występowanie uporządkowania ferromagnetycznego przy temperaturach niższych od krytycznej. Metod wzorowanych na podejściu Weissa, zwanych w takim kontekście przybliżeniem pola średniego, używa się jeszcze dziś do wstępnej analizy różnych modeli, które, jak się przypuszcza, przewidują wystąpienie uporządkowania ferromagnetycznego lub innego rodzaju (zob. dalej).

Podsumowując, najważniejszym przewidywaniem przybliżenia pola średniego zastosowanego do magnetyka jest istnienie niezerowego namagnesowania (uporządkowania ferromagnetycznego) poniżej pewnej temperatury krytycznej T_c i jego znikanie powyżej. Przewiduje ono także konkretny charakter nieanalityczności funkcji termodynamicznych układu w T_c (jest to istotna charakterystyka przemian fazowych jako takich): np. że w T_c pojemność cieplna układu ma skończony skok, że gdy $T \rightarrow T_c^-$ namagnesowanie zanika jak $m(T) \sim (T_c - T)^\beta$ z $\beta = 1/2$, a w pobliżu T_c podatność magnetyczna dąży do nieskończoności jak $\chi(T) \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ z $\gamma = 1$. (Ta ostatnia zależność nazywana jest prawem Curie.)

Przez dość długi czas, gdy eksperymenty były niezbyt dokładne, wydawało się, że powyższe przewidywania dobrze zgadzają się z wynikami pomiarów właściwości magnetyków. Jednak w rzeczywistości zależności pojemności cieplnej, namagnesowania, podatności i innych wielkości od temperatury (i wartości przyłożonego pola magnetycznego) wykazują istotne odstępstwa od przewidywanych przez metodę pola średniego. Zachowanie wielkości termodynamicznych w pobliżu punktu krytycznego ma wprawdzie charakter potęgowy, ale z innymi krytycznymi wykładnikami β , γ . Bardziej zaawansowana analiza zachowania układów w pobliżu ich punktów krytycznych prowadzi do podziału przemian fazowych na *klasy uniwersalności*. Stosuje się w tym celu różne metody, m.in. współczesną kwantową teorię pola (np. [5]). Jest to niezwykle ciekawy rozdział fizyki statystycznej; zostawimy go jednak (z żalem) na boku, gdyż tu zajmujemy się tylko samym problemem występowania w układach (lub nie) uporządkowania magnetycznego.

4. Model Isinga: Lenz, Ising, Peierls, Griffiths, Onsager

Z czasem zaproponowano bardziej uzasadnione modele mikroskopowe materiałów magnetycznych. Ich inspiacją było odkrycie (dowiół tego słynny eksperyment Sterna i Gerlacha), że niektóre atomy mają niezerowy i, co więcej, skwantowany moment magnetyczny; nieco później na podstawie analizy widm atomów ustalono, że elektrony też muszą mieć skwantowany spin i moment magnetyczny, który Uhlenbeck i Goudsmit wiąźali z wirowaniem elektronu wokół własnej osi (jak dziś wiemy, niezupełnie poprawnie – elektron ma wewnętrzny moment pędu, ale nie można mówić o jego wirowaniu w sensie klasycznym). Zaproponowano więc model magnetyka, w którym atomy o spinach mogących przyjmować wartości $s = \pm 1/2$ tworzą sieć (krystaliczną). Przyjęto, że gdy dwa spiny są ustawione równolegle, to ich energia jest ujemna, a gdy antyrównolegle – dodatnia: $E(\uparrow\uparrow) = E(\downarrow\downarrow) = -J$, $E(\uparrow\downarrow) = E(\downarrow\uparrow) = J$, gdzie $J > 0$. Aby w pełni zdefiniować model, należy jeszcze wybrać geometrię oraz wymiar przestrzenny d sieci i określić, jak siła oddziaływania J zależy od wzajemnej odległości spinów tworzących pary. Powinna ona dość szybko maleć z odległością, więc na ogół przyjmuje się, iż Hamiltonian modelu, tj. funkcja definiująca całkowitą energię danej konfiguracji spinów $\{s_i\}$, ma (gdy nie ma zewnętrznego pola magnetycznego) postać

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j, \quad (5)$$

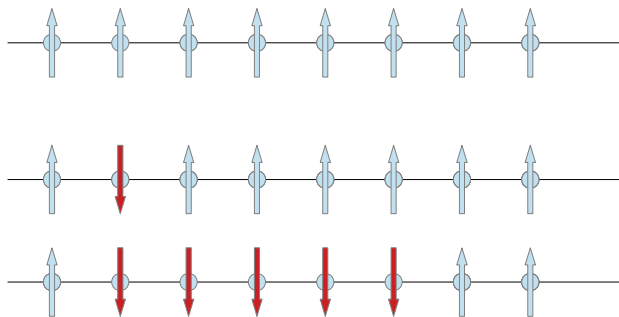
gdzie $\sum_{\langle ij \rangle}$ oznacza sumowanie po wszystkich parach tylko sąsiadujących ze sobą spinów (można też, oczywiście, rozpatrywać bardziej skomplikowane zależności energii oddziaływania od odległości). Układ taki będziemy nazywać układem spinów Isinga, a model – modelem Isinga. Ta nazwa jest nieco myląca: hamiltonian (5) został zaproponowany przez Wilhelma Lenza.⁶ Ernst Ising był jego doktorantem, a zbadanie wariantu modelu na sieci jednowymiarowej było tematem jego pracy doktorskiej. Ising znalazł jego ścisłe rozwiązanie (tzn. podał ścisłą postać jego energii swobodnej jako funkcji J , B i N) i okazało się, że *namagnesowanie jednowymiarowego układu spinów w dowolnej niezerowej temperaturze (gdy nie ma zewnętrznego pola magnetycznego) jest równe zeru – w układzie nie zachodzi przemiana fazowa*. W tej sytuacji, braku innych ścisłych rozwiązań, postawione zostało nawet pytanie, czy mechanika statystyczna jest w stanie dawać przewidywania dotyczące przemian fazowych. Zadano je uczestnikom Kongresu

6. Niektórzy, by lepiej oddać sprawiedliwość historyczną, nazywają ten model *modelem Lenza–Isinga*; przy okazji: nie chodzi o wspomnianego tu już autora *reguły Lenza*, znanej zasady indukcji magnetycznej, który nazywał się Heinrich Friedrich Emil Lenz i żył niemal wiek wcześniej.

Solvaya w 1930 roku.⁷ Wprawdzie większość odpowiedzi była twierdząca, jednak przewaga głosów za *tak* była niewielka. Sytuacja zmieniła się w roku 1936, kiedy ukażała się praca Rudolfa Peierlsa, w której udowodnił on zachodzenie przemiany fazowej w układzie spinów Isinga na dwuwymiarowej sieci kwadratowej.

4.1. Dlaczego przemiana fazowa nie zachodzi w jednowymiarowym układzie spinów Isinga?

Jest interesujące, że można prosto wskazać przyczynę negatywnego wyniku Isinga. Niech jednowymiarowy ($d = 1$) łańcuch składa się z $N + 1$ spinów i przyjmijmy, że jego dwa krańcowe spiny są ustalone i skierowane zawsze do góry. Najniższą możliwą energię $E_{\min} = -NJ$ ma wtedy konfiguracja, zwana stanem podstawowym układu, w której wszystkie pozostałe spiny są skierowane tak samo jak skrajne. Namagnesowanie układu w takim stanie jest równe $N + 1$ (razy moment magnetyczny pojedynczego spinu). Wzbudzeniami układu o energii najbliższej energii stanu podstawowego, równej $E_{\min} = -NJ + 2J$ są stany, w których dwie pary spinów są skierowane przeciwnie. Istnieje wiele takich stanów i ich namagnesowanie, jak łatwo zrozumieć (rys. 2), może mieć każdą (całkowitą) wartość z przedziału $[-N + 3, +N - 3]$.



Rys. 2. Jednowymiarowy model Isinga; górny wiersz: stan podstawowy (jeden z dwu możliwych) – wszystkie spiny są skierowane w górę; wiersze środkowy i dolny: stany wzbudzone o tej samej energii, ale o różnym namagnesowaniu

Tak więc namagnesowanie stanów wzbudzonych, nawet najbliższych energetycznie podstawowemu, może być w zasadzie dowolne (mamy zawsze na myśli granicę $N \gg 1$) i co więcej takich stanów wzbudzonych jest bardzo dużo. Pozwala to zrozumieć heurystycznie (można to rozumowanie uściślić), że gdy wszystkie takie stany wzbudzone zostaną uwzględnione, namagnesowanie układu jest równe zero. Bardziej obrazowo można powiedzieć, że *wzbudzenia termiczne niszczą uporządkowanie*.

4.2. W niskich temperaturach dwuwymiarowy układ spinów Isinga jest uporządkowany

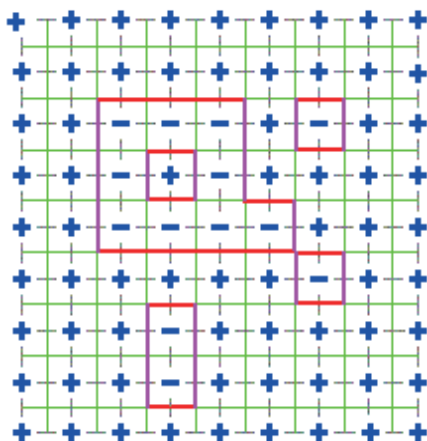
W przypadku układu spinów Isinga tworzących dwuwymiarową ($d = 2$) sieć kwadratową, sytuacja jest już inna: jeśli jakaś konfiguracja spinów ma energię bliską energii stanu podstawowego, to jej namagnesowanie nie może już być dowolne. Rozumowanie, którego szkic tu przytoczymy, prowadzące do wniosku, że przy niskich ale niezerowych temperaturach taki układ powinien być uporządkowany ferromagnetycznie, stanowi istotę *argumentu Peierlsa*.

Narysujmy sieć kwadratową tworzoną przez N^2 ($N > 4$) spinów Isinga. Niech wszystkie spiny na brzegu sieci będą skierowane w górę. Spiny tak skierowane oznaczmy plusami, a pozostałe minusami. Energia każdej konfiguracji, którą na takim rysunku reprezentuje pewien układ plusów i minusów, jest równa $-J$ razy liczba par utworzonych przez sąsiadujące ze sobą spiny skierowane w tę samą stronę (+, + lub -, -) minus liczba takich par utworzonych przez spiny skierowane przeciwnie (+, -). Daną konfigurację można przedstawić rysując poprzeczne kreski pomiędzy wszystkimi parami sąsiadujących spinów skierowanych przeciwnie (gdyby takie kreski narysować pomiędzy wszystkimi parami sąsiadujących spinów utworzyłyby one *sieć dualną*). Powstają w ten sposób zamknięte wieloboki otaczające grupy spinów skierowanych w tę samą stronę i, jak łatwo się zorientować, z każdego węzła sieci dualnej wychodzą 0, 2 lub 4 boki jakiegoś wieloboku (rys. 3). Dla naszych rozważań ważne jest to, że różnica energii danej konfiguracji spinów i energii stanu podstawowego (energia wzbudzenia) jest zawsze równa $2JL$, gdzie L jest sumą długości (w jednostkach stałej sieci) boków wszystkich wieloboków w graficznym przedstawieniu tej konfiguracji.

Można pokazać ściśle, że na dwuwymiarowej sieci kwadratowej zamknięty kontur o długości $4L$ może otaczać nie więcej niż L^2 (skierowanych zgodnie) spinów. Oznacza to, że odchylenie namagnesowania danej konfiguracji od maksymalnego, jakie ma stan podstawowy, jest zawsze ograniczone przez jej energię wzbudzenia i z tego właśnie powodu występowanie wzbudzeń (termicznych fluktuacji) nie może w przypadku takiej sieci, przy nie za wysokich temperaturach, zniszczyć uporządkowania.

Podany tu argument ma, oczywiście, tylko charakter jakościowy. Uściślenie go wymagałoby dokładnej znajomości liczby wzbudzeń o danej energii i ich namagnesowania. Jest to bardzo trudno osiągnąć; ale do dowodu istnienia uporządkowania wystarczy *ściśle oszacowanie*. Jako pierwszy podał je Peierls w 1936 [7] (którego dowód miał lukę usuniętą w 1964 przez Roberta B. Griffithsa [8]). Prowadzi ono do konkluzji, że *układ spinów Isinga*

7. Była to zapoczątkowana w 1911 seria światowych konferencji dotyczących fizyki, odbywających się co trzy lata; największe znaczenie miały one w pierwszej połowie XX w.



Rys. 3. Konfiguracja spinów w modelu Isinga o ustalonych warunkach brzegowych (wszystkie spiny brzegowe są '+') i odpowiadające jej wieloboki

na dwuwymiarowej sieci kwadratowej jest, jeśli $J > 0$, na pewno uporządkowany ferromagnetycznie, gdy temperatura spełnia warunek

$$T < \frac{2J}{k_B \ln 3} \approx 1,82 \frac{J}{k_B}, \quad (6)$$

(nierówność ta stanowi całkiem niezłe oszacowanie rzeczywistej wartości temperatury krytycznej – zob. dalej).

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla innych dwuwymiarowych sieci, np. trójkątnej lub sześciokątnej, oraz dla sieci trójwymiarowych, np. kubicznej. (W tym ostatnim przypadku zamiast wieloboków trzeba rozpatrywać wielościany.) Tak więc w takich układach spinów Isinga również musi zachodzić przemiana fazowa i w niskich temperaturach są one uporządkowane.

Pisząc o układzie spinów Isinga na sieci dwuwymiarowej nie sposób nie powiedzieć, że w 1944 Lars Onsager znalazł jego ścisłe rozwiązanie, tzn. podał ścisłą postać jego energii swobodnej jako funkcji J i N przy zerowym polu B [9]. Potwierdziło ono wnioski wynikające z argumentu Peierlsa: w takim układzie w temperaturze

$$T_c = \frac{2J}{k_B \ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2,269 \frac{J}{k_B}, \quad (7)$$

zachodzi przemiana fazowa i poniżej tej temperatury układ jest rzeczywiście uporządkowany ferromagnetycznie.

Rozwiązanie Onsagera jest jednym z kamieni milowych w rozwoju metod fizyki statystycznej. Przed wszystkim pokazało ono po raz pierwszy, że ilościowe charakterystyki przemiany fazowej mogą różnić się od otrzymanych za pomocą metody pola średniego. Dało to impuls do opracowania metod przydatnych przy analizie różnych przemian fazowych (m.in. metod grupy renormalizacji), dzięki którym o przemianach fazowych zachodzących w układach spinów Isinga na dowolnych sieciach (i w wielu innych układach) wiadomo dziś dużo.

Natomiast ścisłego rozwiązania modelu trójwymiarowego nie udało się nikomu (do chwili obecnej) znaleźć.⁸ Do dzisiaj jest to problem otwarty.

Warto też wspomnieć, że omawiane tu wcześniej przybliżenie pola średniego zastosowane do układu spinów Isinga okazuje się matematycznie równoważne układowi spinów, których wszystkie wzajemne oddziaływania nie zależą od dzielącej je odległości. Taki model można ściśle rozwiązać i otrzymane wzory na energię swobodną i namagnesowanie okazują się identyczne z otrzymanymi w ramach modelu Curie–Weissa, mimo iż same te modele są istotnie różne.

Choć upłynęło niemal sto lat od jego sformułowania, model Isinga ciągle jest żywy. Jest on dobrym modelem teoretycznym *magnetyków jednoosiowych* (zob. dalej), stopów dwu- i więcej składnikowych i znajduje także zastosowania w ekonofizyce. Ponadto, z uwagi na swoją (względna) prostotę traktowany jest jak laboratorium teoretyczne, w którym wypróbowuje się skuteczność rozmaitych metod przybliżonych, stosowanych następnie w innych, bardziej skomplikowanych modelach.

5. Efektywne oddziaływanie spinów jako skutek zakazu Pauliego: Heisenberg, Bloch i Néel

5.1. Model Heisenberga i jego pochodzenie

Jak było wspomniane, już w latach 20. XX w. wiadano, że wiele atomów ma, tak jak elektron, niezerowy spin i związany z nim moment magnetyczny. Naturalną więc mogła wydawać się hipoteza, że efektywne oddziaływanie spinów w teoretycznych modelach, takich jak układ spinów Isinga (stała J w hamilonianie tego układu (5)), odzwierciedla bezpośrednie oddziaływanie rzeczywistych momentów magnetycznych atomów.⁹ Okazuje się jednak, że oddziaływanie to jest o wiele za słabe – odpowiadające mu stałe analogiczne do J mają zbyt małe wartości, by ze wzorów (7) wynikały temperatury Curie zgodne z rzeczywistymi (choćby co do rzędu wielkości!). Dzięki rozwojowi mechaniki kwantowej, która wg słów Diraca mogłaby w zasadzie pozwolić zrozumieć znaczną część fizyki i całą chemię.¹⁰ Zidentyfikowano jednak efekty mogące być źródłem znacznie silniejszego

8. Ani też modelu dwuwymiarowego z niezerowym polem magnetycznym.

9. Ścisłej rzecz biorąc, ich wzajemne oddziaływanie za pośrednictwem wytwarzanego przez te momenty pola magnetycznego.

10. Kluczowe jest tutaj dopowiedzenie w *zasadzie*. Chodzi o to, że do zrozumienia chemii i fizyki w skali atomowej, jako podstawa teoretyczna wystarcza mechanika kwantowa i nie są potrzebne nowe idee dotyczące fundamentalnej struktury materii; można powiedzieć, że teoretyczne badania własności atomów, cząsteczek i ciał stałych sprowadzają się do rozwiązywania (lub badania własności rozwiązań) równania Schrödingera. Natomiast sama znajomość podstawy nie oznacza jeszcze zrozumienia wszystkich konsekwencji.

efektywnego oddziaływania spinów.¹¹ Są to: zakaz Pauliego oraz nielokalność.

Aby zrozumieć, jak nielokalność i zakaz Pauliego mogą prowadzić do pojawienia się efektywnego oddziaływania (w istocie niemagnetycznego!) spinów, rozpatrzmy dwa jednakowe atomy o spinie $1/2$ (mające po jednym niesparowanym elektronie na swoich ostatnich powłokach), oddziałujące między sobą siłami van der Waalsa (mającymi w przybliżeniu nierelatywistycznym pochodzenie czysto elektrostatyczne). Wektor reprezentujący kwantowy stan układu takich dwóch atomów w przestrzeni Hilberta musi być antysymetryczny, tj. zmieniać znak, gdy zamienimy je miejscami (to właśnie jest matematyczna forma zakazu Pauliego). Wektor taki jest iloczynem dwóch części: spinowej i przestrzennej.

Zróbmy tu dygresję o spinie w mechanice kwantowej.¹²

W mechanice kwantowej spin lub ogólniej moment pędu układu jest reprezentowany trzema operatorami $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z)$. Nie są one przemienne (okazuje się, że zachodzą związki: $\hat{S}^x \hat{S}^y - \hat{S}^y \hat{S}^x = i\hbar \hat{S}^z$ itd.), więc układ może mieć jednocześnie określoną wartość (tzn. być w stanie własnym odpowiedniego operatora) tylko jednej z trzech składowych spinu oraz wartość (kwadratu) całkowitego spinu. Co więcej, wartości te są zawsze skwantowane: jeśli kwadrat spinu jest równy $s(s+1)\hbar^2$, gdzie s może być liczbą całkowitą lub połówkową (0 bądź $1/2$, bądź 1 itd.), to wartość jednej z jego składowych może być tylko równa $-\hbar s$ lub $-(s-1)\hbar, \dots$, lub $\hbar s$. W przypadku spinu $s = 1/2$ jego stan można reprezentować albo dwuskładnikowym wektorem (operatory składowych spinu są wtedy trzema macierzami Pauliego $(\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)/2$) albo, w notacji Diraca, kombinacją liniową (o zespolonych w ogólności współczynnikach) stanów bazowych $|\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\rangle$. Jeśli dwa podukłady mają spiny s_1 i s_2 , to stan całego układu jest kombinacją liniową iloczynów bazowych stanów jego podukładów, na które działają osobne operatory $\hat{\mathbf{S}}_1$ i $\hat{\mathbf{S}}_2$ spinów tych podukładów. Układ jako całość może mieć wtedy zdefiniowaną wartość kwadratu $(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2$ wypadkowego spinu, który może mieć określoną jedną z wartości pomiędzy $|s_1 - s_2|$ i $s_1 + s_2$ (co jeden) oraz wartość jednej ze składowych wypadkowego spinu. Na przykład, gdy dwie cząstki (albo dwa atomy, a ogólnie dwa podu-

kłady) mają spin $1/2$, to wartość 0 kwadratu wypadkowego spinu całego układu ma stan $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$, a wartość 1 kwadratu wypadkowego spinu mają stany $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$ i $|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$ mające wartości $+\hbar$, 0 i $-\hbar$ składowej z wypadkowego spinu. Pierwszy z tych czterech stanów jest to singletowy stan spinowy dwóch cząstek (wypadkowy spin równy zero); jeśli są one fermionami, to część przestrzenna wektora ich stanu musi być symetryczna, ponieważ spinowa jest antysymetryczna, gdy zaś spiny dwóch fermionów tworzą tryplet (wypadkowy spin równy jeden), jest na odwrót.

Wróćmy teraz do konsekwencji powyższych zasad dla energii oddziaływania dwóch atomów o niesparowanych spinach połówkowych.

Inna symetria przestrzennej części wektora stanu (funkcji falowej w tradycyjnym języku mechaniki kwantowej) oznacza na ogół inną wartość energii stanu związanego (siłą van der Waalsa) tych atomów. Jeśli oba atomy są dobrze zlokalizowane (prawdopodobieństwo znalezienia któregoś z nich jest istotnie różne od zera tylko w dwóch niewielkich obszarach przestrzeni, a poza nimi niemal równe zero), to różnicę energii stanów trypletowego i singletowego można przypisać efektywnemu wzajemnemu oddziaływaniu samych spinów tych dwóch (w przybliżeniu całkowicie zlokalizowanych) atomów. Efektywny hamiltonian (operator energii) takiego oddziaływania ma postać

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\text{dwa spin}} = -J \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \equiv -J(\hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z). \quad (8)$$

$\hat{\mathbf{S}}_{1,2}$ są tu operatorami wypadkowych momentów pędu poszczególnych atomów; w przypadku spinów $1/2$ są to trójki macierzy Pauliego. Stała J jest dana sumą pewnych całek, do których wchodzi przestrzenne funkcje falowe obu atomów: *całki kinetycznej* oraz *całki wymiany*.

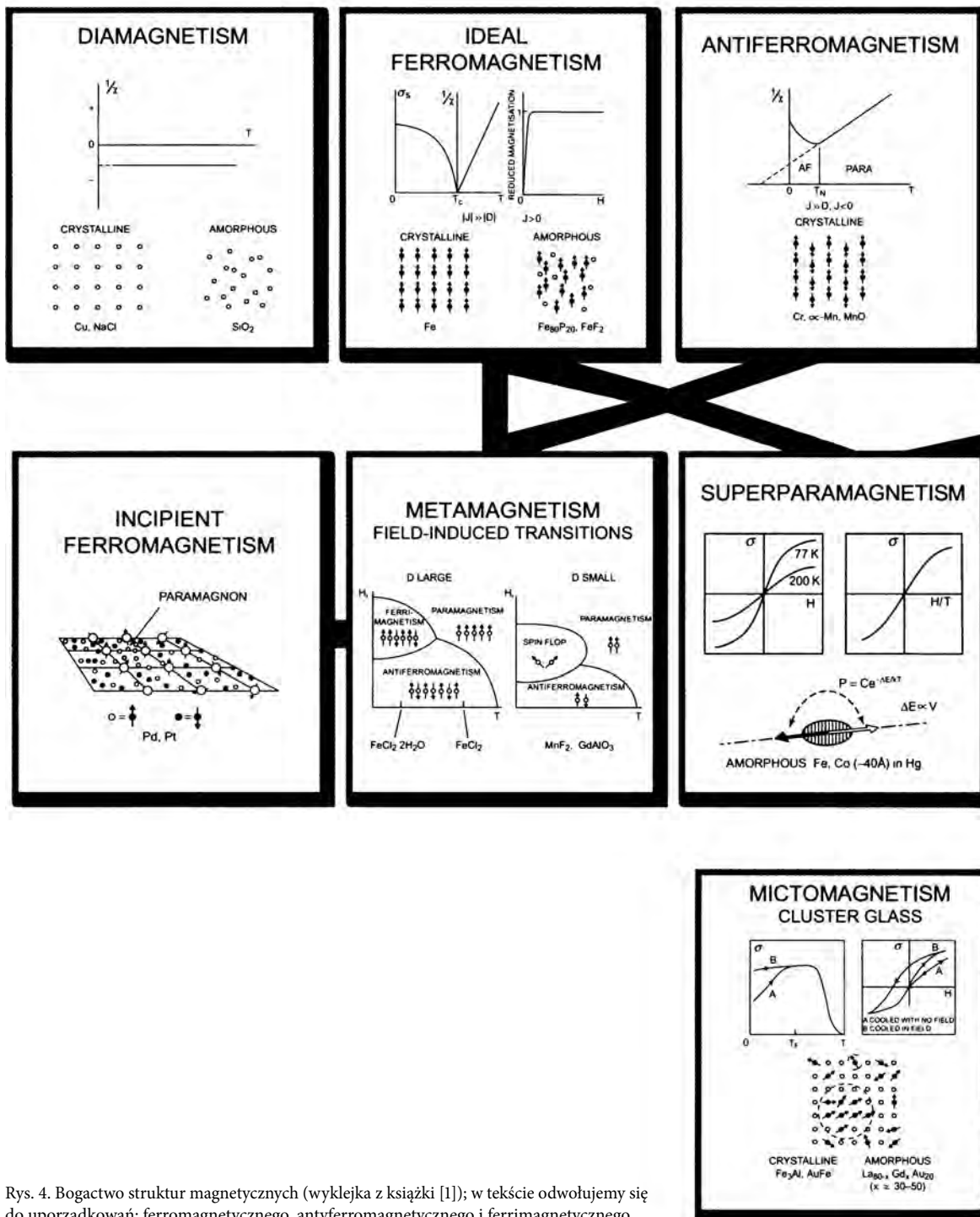
Tak więc, jako efektywny hamiltonian oddziaływania (połówkowych) spinów atomów tworzących sieć (dzięki zlokalizowaniu ich położenia), można przyjąć zaproponowany w 1928 przez Heisenberga [10] (niezależnie zaproponowali go także Frenkel i Dirac) operator

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (9)$$

Sumowanie obejmuje tu wszystkie możliwe pary spinów zlokalizowanych w różnych węzłach sieci (numerowanych wskaźnikami \mathbf{i} oraz \mathbf{j}), a współczynniki J_{ij} są dane wspomnianymi całkami z iloczynów przestrzennych funkcji falowych atomów zlokalizowanych w węzłach \mathbf{i} -tym i \mathbf{j} -tym. Jest więc jasne, że im bardziej odległe od siebie są to węzły, tym mniejsza jest wartość całek i słabsze efektywne oddziaływanie spinowe. Najczęściej rozpatruje się modele, w których J_{ij} jest równe J , gdy węzły \mathbf{i} -ty i \mathbf{j} -ty są swoimi najbliższymi sąsiadami i zero dla wszystkich pozostałych par węzłów;

11. Jest to efekt czysto kwantowomechaniczny, niemający odpowiednika w fizyce klasycznej; mechanika kwantowa przewiduje występowanie wielu efektów, które nawet dziś (mimo iż została one sformułowana już 100 lat temu) wydają się bardzo dziwne. Sztandarowym przykładem jest *splątanie kwantowe*; ferromagnetyzm jest natomiast zjawiskiem, które choć wydaje się dobrze znane, jest właśnie innym przejawem takich dziwnych efektów kwantowych.

12. „Heisenberg, Dirac, van Vleck – z nich bierz przykład; a teraz o spinach zapodamy ci wykład”. – Czego to jest trawestacja?



Rys. 4. Bogactwo struktur magnetycznych (wklejka z książki [1]); w tekście odwołujemy się do uporządkowań: ferromagnetycznego, antyferromagnetycznego i ferrimagnetycznego

odpowiada temu hamiltonian

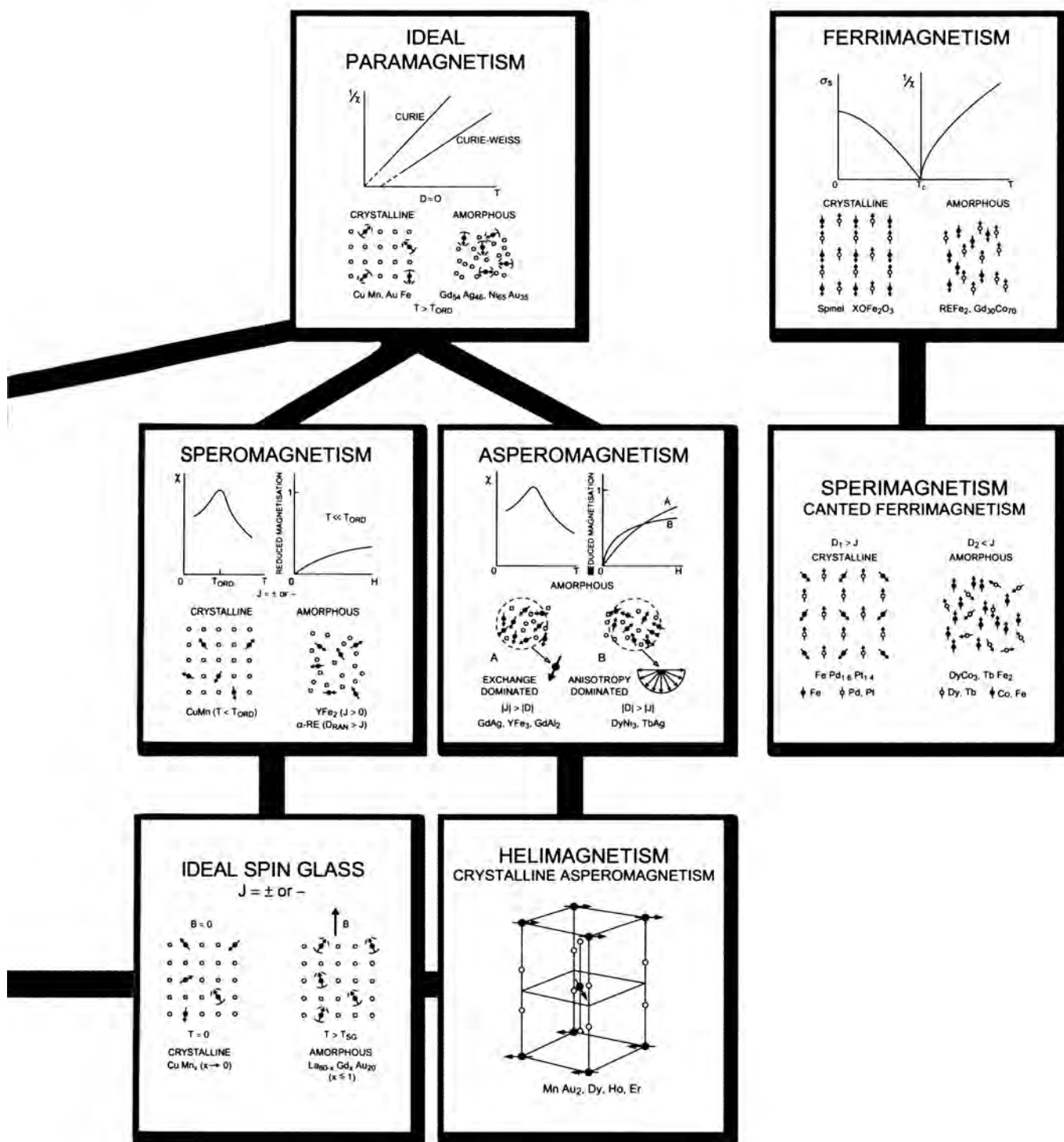
$$\hat{H}_{\text{eff}} = -J \sum_{(i,j)} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (10)$$

Należy podkreślić, że w odróżnieniu od hamiltonianu (5) spinów Isinga, w którym s_i przyjmowały wartości liczbowe (+1 i -1), we wzorach (9) i (10) są one operatorami – analiza takiego układu pod kątem możliwości istnienia jego uporządkowania jest więc trudniejsza.¹³

Podsumowując, oddziaływanie magnetyczne jest konsekwencją nakładania się funkcji falowych dwu ato-

mów oraz zakazu Pauliego (pamiętajmy, że przyjęliśmy, iż zachowują się one jak fermiony).

13. Należy tu dodać, że jakkolwiek analiza modeli o hamiltonianach (5) i (9) lub (10) sprowadza się od strony numerycznej w zasadzie do uwzględnienia odpowiednio wszystkich możliwych konfiguracji spinów Isinga lub znalezienia wartości własnych pewnej macierzy, to jest ona w taki bezpośredni sposób technicznie niewykonalna, gdy rozpatrywana sieć ma nawet skromne rozmiary; w przypadku d wymiarowej sieci N^d spinów w grę wchodzi 2^{N^d} konfiguracji spinów Isinga lub macierz wymiaru $2^{N^d} \times 2^{N^d}$.



Dokładniejsza analiza ilościowa prowadzi jednak do wniosku, że oddziaływanie (10) a nawet (9) nie może wyjaśniać zjawiska ferromagnetyzmu (w typowych sytuacjach – zob. dwa akapity dalej), gdyż stałe J_{ij} mają na ogół *zły znak* (ujemny) – oddziaływanie takie uprzywilejowuje uporządkowanie *antyferromagnetyczne*. Jest poza tym oczywiste, że modelu wykorzystującego założenie, że spiny są związane ze zlokalizowanymi atomami, nie można stosować np. do metali, w większości których

spiny odpowiedzialne za ich magnetyzm są związane z elektronami mogącymi przemieszczać się niemal swobodnie w całej objętości próbki.

Jednak zaproponowany przez Heisenberga model potraktowany poważnie doprowadził Néela i innych [12] do wniosku,¹⁴ że w układach, w których momenty magnetyczne są związane z tworzącymi sieci krystal-

14. Za to odkrycie Néel został uhonorowany nagrodą Nobla w 1970.

liczne¹⁵ zlokalizowanymi atomami, powinno występować uporządkowane antyferromagnetycznie, tzn. takie, przy którym sąsiadujące ze sobą spiny są na ogół przeciwnie skierowane. I rzeczywiście, ten rodzaj uporządkowania zwanego także uporządkowaniem Néela, albo typu „szachownica” jest typowy dla izolatorów. Warto jednak podkreślić, że zostało ono przewidziane teoretycznie, a dopiero później odkryte doświadczalnie [13].

Prócz uporządkowania Néela, w ciałach stałych można spotkać również inne typy uporządkowań. Pewną orientację w bogactwie spotykanych struktur daje rys. 4. W izolatorach, tj. w układach, w których momenty magnetyczne są związane z tworzącymi sieci zlokalizowanymi atomami, np. w jednym z najdawniej znanych magnesów – wspomnianej tu już rudzie żelaza, występuje także (choć rzadziej niż antyferromagnetyczne) uporządkowanie ferromagnetyczne. Odpowiedzialny za nie jest jednak efekt nadwymiany (ang. *superexchange*), czyli oddziaływanie między atomami żelaza, w którym pośredniczy znajdujący się pomiędzy nimi niemagnetyczny (tj. mający zerowy moment magnetyczny) jon tlenkowy.¹⁶

Zakończmy te rozważaniem wskazaniem związku modeli Isinga i Heisenberga. Jeśli sieć tworzona przez zlokalizowane atomy o niezerowym momencie magnetycznym jest anizotropowa, rozważania analogiczne do wyżej przedstawionych prowadzą do wniosku, że właściwym w takiej sytuacji modelem efektywnego oddziaływania dwóch spinów jest, będące uogólnieniem (8), oddziaływanie *anizotropowe* o hamiltonianie

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\text{dwa spin}} = -(J_x \hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + J_y \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + J_z \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z). \quad (11)$$

Hamiltonian układu spinów na sieci anizotropowej jest sumą takich hamiltonianów oddziaływań dwuspiniowych, a model ten nazywamy *anizotropowym kwantowym modelem Heisenberga*. Zdarza się jednak, gdy anizotropia jest bardzo silna, że w powyższym hamiltonianie jeden ze współczynników J ma wartość dużo większą niż dwa pozostałe. Anizotropowy kwantowy model Heisenberga przechodzi wtedy w model Isinga (operatorowa natura (11) przestaje być istotna). Mimo iż model Isinga został wprowadzony *ad hoc*, tak by uwzględnić dyskretną naturę spinu, a modele Heisenberga mają bardziej „fizyczne” uzasadnienie, to istnieje między nimi pokrewieństwo!

15. Sieć taka musi być dwudzielna, tak jak np. sieć kubiczna. W przeciwnym razie *frustracja* może niszczyć uporządkowanie antyferromagnetyczne, tak jak to się dzieje np. w przypadku dwuwymiarowego antyferromagnetycznego (tj. o hamiltonianie (5) z $J < 0$) układu spinów Isinga na sieci trójkątnej.

16. Efekt ten może także powodować uporządkowania inne niż ferromagnetyczne.

5.2. Badanie uporządkowań w ramach modeli

Zaproponowanie modelu nie oznacza jednak wyjaśnienia mechanizmu powstawania namagnesowania – trzeba jeszcze wykazać, że dany model takie zachowanie układu rzeczywiście przewiduje. Przy analizie modeli pod tym kątem stosuje się różne podejścia, od wykorzystujących rozmaite przybliżenia do zupełnej ścisłości w sensie matematycznym. Nas tu interesować będą głównie te ostatnie. Zaznaczmy też, że znaczenie fizyczne mają wartości stałej sprzężenia J zarówno dodatnie, jak i ujemne (aczkolwiek znacznie częściej spotykamy układy o $J < 0$).

Podobnie jak w przypadku modeli Isinga, najłatwiejszy do przeanalizowania okazał się model jednowymiarowy. Jak znaleźć jego widmo, czyli zbiór wartości własnych hamiltonianu (10) (tj. w przypadku oddziaływań tylko między najbliższymi sąsiadami), pokazał Hans Bethe¹⁷ w 1931 [14]. Udało mu się wykazać ściśle,¹⁸ że stan podstawowy układu którego hamiltonian ma postać (10) z $J > 0$ (jest to *ferromagnetyczna wersja modelu Heisenberga*) nie jest ferromagnetyczny, tj. namagnesowanie układu w stanie podstawowym, a tym samym w zerowej temperaturze, jest równe zeru. Trudno więc oczekiwać, by układ był uporządkowany w niezerowych temperaturach. Bethe pisał pod koniec swojej pracy [14], że *metodę tę można w naturalny sposób rozszerzyć na układy o większej liczbie wymiarów*. To się jednak nie potwierdziło, tzn. do dzisiaj nie mamy ścisłych rozwiązań układów dwu- i trójwymiarowych i do analizy ich przewidywań musimy stosować inne metody – najczęściej przybliżone.

Wspomnijmy jeszcze, że oprócz kwantowego modelu Heisenberga, którego hamiltonian dany jest wzorem (9) lub (10), można rozpatrywać także model *klasyczny*, w którym spiny są zwykłymi wektorami o trzech składowych i jednostkowej długości, energia zaś oddziaływania dwóch spinów na węzłach 1 i 2 dana jest wzorem bardzo podobnym do (8): $H^{\text{dwa spin}} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$; hamiltonian układu wielu takich spinów na sieci ma postać

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (12)$$

Model taki nazywamy *klasycznym modelem Heisenberga*. Jest on łatwiejszy do analizy, niż model kwantowy, a w niektórych sytuacjach można oczekiwać, że przewidywania

17. Hans A. Bethe to jedna z największych, choć zapewne mniej znanych postaci fizyki XX w. Nagrodę Nobla (1967) otrzymał za cykl *Bethego* wyjaśniający, jakie są źródła energii gwiazd i jak z wodoru powstają w nich inne pierwiastki chemiczne. Migawkowo pojawia się w filmie „Oppenheimer”, był bowiem kierownikiem działu teoretycznego w Los Alamos, głównym ośrodkiem realizacji Projektu Manhattan. 18. Użył w tym celu techniki zwanej obecnie *ansatzem Bethego*. Technika ta pozostaje do dziś jedną z podstawowych metod szukania ścisłych rozwiązań jednowymiarowych łańcuchów kwantowych.

obu są podobne (np. gdy wartość S spinu kwantowego jest dużo większa od 1) i dlatego najpierw zajmujemy się modelem klasycznym.

Stanem podstawowym (o najniższej energii) układu ferromagnetycznego o hamiltonianie (12) jest konfiguracja, w której wszystkie spiny zwrócone są w tym samym kierunku.¹⁹ Zastanówmy się teraz, jak wyglądają wzbudzenia o możliwie niskiej energii takiego układu. Ich natura jest inna, niż wzbudzeń układu spinów Isinga. Tam sąsiednie spiny mogły być tylko równoległe bądź antyrównoległe, a tu ich kierunek może się zmieniać tylko nieznacznie przy przejściu od jednego węzła do drugiego. Wzbudzenia takie, gdy je widzi się w dużej skali, są podobne do łagodnej *fali* i są nazywane *falami spinowymi*. Konfiguracja spinów w stanie o najniższej energii wyróżnia jakiś kierunek naruszając tym samym symetrię względem obrotów, więc będące niskoenergetycznymi wzbudzeniami fale spinowe, których energia może być dowolnie bliska energii stanu podstawowego są *modami Goldstone'a* (w kwantowej wersji teorii odpowiadają im *magnony*, będące analogami bozonów Goldstone'a, których istnienie jest w relatywistycznych kwantowych teoriach pola konsekwencją złamania symetrii ciągłych).

Powstaje pytanie, czy takie wzbudzenia nie zniszczą uporządkowania stanu podstawowego? Pamiętamy, że w jednowymiarowym układzie spinów Isinga tak się działo, a w dwuwymiarowym już nie. Okazuje się, że w przypadku układu klasycznych spinów Heisenberga sytuacja jest podobna, jak w układzie spinów Isinga, tylko w wymiarze o 1 większym: *w układach jedno- i dwuwymiarowych istnieją konfiguracje o dowolnie niskiej energii wzbudzenia i dowolnie dużym przeciwnym namagnesowaniu, a w układach o $d = 3$ już nie*. Sugeruje to, że w dowolnych dodatnich temperaturach jedno- i dwuwymiarowe układy klasycznych spinów nie są spontanicznie uporządkowane, a trójwymiarowe mogą już być (poniżej pewnej temperatury krytycznej).

Przekształcenie tych intuicji w dowód zajęło sporo czasu. Dopiero w roku 1966 pojawiła się praca Mermina i Wagnera [15], w której przy bardzo ogólnych założeniach dotyczących postaci oddziaływania pokazano, że w temperaturach dodatnich nie może wystąpić żadne uporządkowanie typu magnetycznego (jak również nadprzewodzącego – zob. podobny wynik Hohenberga [15]), jeśli wymiar układu jest nie wyższy niż 2. Sformułujmy to dokładnie: *W niezerowej temperaturze i zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, namagnesowanie układu o hamiltonianie postaci (9), w którym stałe sprzężenia J_{ij}*

maleją z odległością $r = \|\mathbf{i} - \mathbf{j}\|$ szybciej niż r^{-4} , gdy $d = 2$, lub r^{-2} , gdy $d = 1$, jest zawsze równe zero.

Twierdzenie Mermina-Wagnera jest dla pierwszego z jego autorów perełką w rodzinie ścisłych wyników teorii przemian fazowych. Jest bardzo ogólne, a jego dowód jest prosty – obie prace [15] liczą po niecałe 4 strony niezbyt skomplikowanych, choć bardzo pomysłowych i nieoczywistych rachunków. Doczekało się ono wielu uogólnień (m.in. zostało rozciągnięte na model Hubbarda, o którym piszemy dalej). Wspólną cechą jego i całej grupy podobnych twierdzeń (m.in. twierdzenia Hohenberga) jest założenie, że układ *jest niezmienniczy względem przekształceń ciągłych tworzących grupę jego symetrii*, stąd nie stosuje się ono np. do układu spinów Isinga, który (gdy nie oddziałują one z zewnętrznym polem magnetycznym) ma symetrię, ale *dyskretną*.

Istnienie uporządkowań układów, takich jak klasyczne spiny Heisenberga w sieciach o $d > 2$ i innych układów o ciągłych symetriach, jest znacznie trudniej udowodnić. Otrzymane dotąd wyniki są też znacznie mniej ogólne – ścisłe dowody udało się podać tylko dla szczególnych postaci oddziaływań (najwięcej wyników dotyczy oddziaływań pomiędzy najbliższymi sąsiadami). Między innymi Jürg Fröhlich, Barry Simon i Thomas Spencer pokazali (1976), że ferromagnetyczny (tj. o stałej $J > 0$) układ spinów klasycznych z oddziaływaniami tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami w sieciach o $d \geq 3$, w dostatecznie niskich temperaturach jest uporządkowany ferromagnetycznie [16]. W dowodzie tym została wykorzystana ważna właściwość hamiltonianu takiego układu zwana *dodatniością odbiciową* (ang. *reflection positivity*, RP). Jest ona analogiem sieciowym, wykorzystywanej wcześniej przy ścisłych analizach układów relatywistycznych pól formułowanych w kontinuum przestrzennym odbiciowej dodatniości Osterwaldera-Schradera, samą zaś ideę dowodu można traktować jak ścisłe ujęcie teorii *fal spinowych*. Dowód ten pozostaje „izolowany” od ponad 40 lat w tym sensie, że nie powstała od tego czasu żadna inna metoda umożliwiająca wykazywanie uporządkowań układów mających symetrię ciągłą.

A co z *kwantowym* ferromagnetycznym modelem Heisenberga? Czy on też przewiduje uporządkowanie w dodatnich temperaturach? Cóż, jest to jeden z najbardziej irytujących problemów ścisłej mechaniki statystycznej przemian fazowych. Do chwili obecnej nie zdołano ściśle matematycznie wykazać istnienia w dodatnich temperaturach uporządkowania ferromagnetycznego układu kwantowych spinów Heisenberga tworzących sieć o wymiarach wyższych niż $d = 2$. Metoda wykorzystująca RP, skuteczna w przypadku układów klasycznych spinów, tu akurat nie daje się zaadaptować. Można to zrobić tylko w przypadku oddziaływań *antyferromagnetycznych*, tj. gdy $J < 0$ – w ten sposób wykazano

19. Takich stanów jest nieskończenie wiele (przy założeniu, że spiny na brzegu sieci mogą przyjmować każdą orientację), ponieważ wspólny kierunek wszystkich spinów może być dowolny.

[17] istnienie w takich układach uporządkowania Néela w niskich temperaturach, ale w przypadku oddziaływań ferromagnetycznych to nie działa. Mimo że sytuacja jest klarowna fizycznie, a liczne metody przybliżone (metody numeryczne Monte Carlo, metody grupy renormalizacji, teoria fal spinowych) prowadzą zgodnie do wniosku, że w niskich temperaturach układy takie są uporządkowane ferromagnetycznie, to matematycznie ścisłego dowodu nadal brak. Jest to sytuacja podobna jak w filmie *Shrek*: „Wielu dzielnych rycerzy” (m.in. Dyson, Lieb, Simon, Correggi, Ueltschi...) „próbowało, ale żadnemu się nie udało”. Mało kto wątpi, że w końcu ktoś poradzi sobie z dowodem, podobnie jak Shrek poradził sobie z uwolnieniem królowej. Ale jak dotąd taki się nie znalazł... (może to będzie ktoś z czytelników?)

6. Gaz elektronów: Lenz, Stoner, Lee, Huang, Yang i inni

Na razie staraliśmy się, przynajmniej w zamierzeniu, przedstawić przybliżone i bardzo jakościowe (ponieważ zjawiska zachodzące w układach wielu oddziałujących atomów, będących tworami złożonymi, są bardzo skomplikowane i występuje w nich zawsze wiele różnych efektów) wyjaśnienie ferro- i antyferromagnetyzmu materiałów, które można uważać za izolatory. Za ich magnetyzm odpowiadają zlokalizowane momenty magnetyczne atomów. Omówiliśmy też modele teoretyczne uwzględniające główne efekty fizyczne²⁰ istotne dla tego zjawiska. Badanie tych modeli ma pozwolić orzec, czy rzeczywiście efekty te prowadzą do powstawania w niskich temperaturach uporządkowania.

Teraz zajmiemy się *ferromagnetyzmem wędrownym*, za który odpowiadają nośniki momentów magnetycznych mogące zmieniać swoją lokalizację. Takie jest pochodzenie magnetyzmu przede wszystkim metali. W tym przypadku nie będziemy się jednak starali uchwycić wszystkich możliwych efektów, gdyż jest ich zbyt wiele, by je tu dało się systematycznie omówić. Zamiast tego przedstawimy główne modele teoretyczne odpowiednie w dwóch wyidealizowanych sytuacjach: najpierw (w tej części artykułu), gdy za ferromagnetyzm odpowiadają elektrony mogące przemieszczać się w całej dostępnej objętości, a następnie model odpowiedni wówczas, gdy najważniejszą rolę odgrywają elektrony pozostające na

powłokach atomów lub jonów tworzących sieć, ale mogące przeskakiwać z jednego atomu do drugiego. Pierwszy z tych modeli ma zastosowanie do pewnych metali, a także do badanych ostatnio *zimnych atomów*, które, jak się oczekuje, w pewnych warunkach również powinny przejawiać zachowanie ferromagnetyczne.

Głównym założeniem teoretycznego modelu, który teraz omówimy, jest możliwość traktowania elektronów w metalu jak gazu słabo wzajemnie oddziałujących cząstek podlegających statystyce Fermiego–Diraca i mogących przemieszczać się w całej jego objętości. Może się to wydawać sprzeczne z tym, że naładowane elektrony dość silnie odpychają się coulombowsko. Trzeba jednak pamiętać, że w ciele stałym oddziałują one zarówno między sobą, jak i z przeciwnie naładowanymi jonami sieci krystalicznej. Okazuje się (jest to jeden z dość zaskakujących na pierwszy rzut oka faktów), że w takiej sytuacji siły elektryczne w ogromnej większości się *kompensują* i efektywne wzajemne oddziaływanie elektronów są słabe (na ogół odpychające), tym słabsze, im większa jest ich gęstość (a tym samym także gęstość jonów o ładunkach przeciwnych – układ jako całość jest elektrycznie obojętny). Pozwala to traktować w pierwszym przybliżeniu elektrony jak wzajemnie nie oddziałujące i poruszające się w periodycznym potencjale wytwarzanym przez jony sieci krystalicznej. Takie przybliżenie prowadzi do *pasmowej teorii ciał stałych* wyjaśniającej, dlaczego jedne z nich są izolatorami, a inne metalami (przewodnikami). Zgodnie z tą teorią elektrony z pasma przewodnictwa można traktować (być może przypisując im masę efektywną, nieco inną niż masa elektronu poruszającego się w pustej przestrzeni) jak gaz słabo wzajemnie odpychających się fermionów o spinie 1/2 (pomijając zupełnie obecność sieci krystalicznej). W języku tradycyjnego sformułowania mechaniki kwantowej (efektywny) hamiltonian układu, jaki tworzy gaz N takich elektronów, ma więc postać (taką samą jak hamiltonian układu zimnych atomów)

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} v(r_{ij}). \quad (13)$$

$v(r_{ij})$ jest tu potencjałem odpychającego (efektywnego) oddziaływania elektronów, i -tego i j -tego, zależnym tylko od ich wzajemnej odległości $r_{ij} \equiv \|\mathbf{r}_{(i)} - \mathbf{r}_{(j)}\|$ i niezależnym od rzutów ich spinów, przy czym oddziaływanie momentów magnetycznych elektronów jest znikome i można je pominąć. Jeśli elektrony mogą przemieszczać się w objętości $V = L^3$ i N_+ z nich ma spin skierowany do góry, a N_- w dół (oczywiście $N_+ + N_- = N$) to, narzucając periodyczne warunki brzegowe i pomijając zupełnie oddziaływanie, łatwo znaleźć energię ich stanu podstawowego (o najniższej energii). W skończonej objętości

20. Okazuje się, że Natura bywa (czasem) łaskawa i niewzgardzona w modelu czynniki mogą rzeczywiście być na tyle nieistotne, że prosty model bardzo dobrze ujmując sytuację eksperymentalną! I tak, trójwymiarowy model Isinga całkiem dokładnie odzwierciedla zachowanie sporej liczby rzeczywistych układów – magnetyków o silnej anizotropii. Pamiętajmy jednak, że Natura może być łaskawa, ale nie musi!

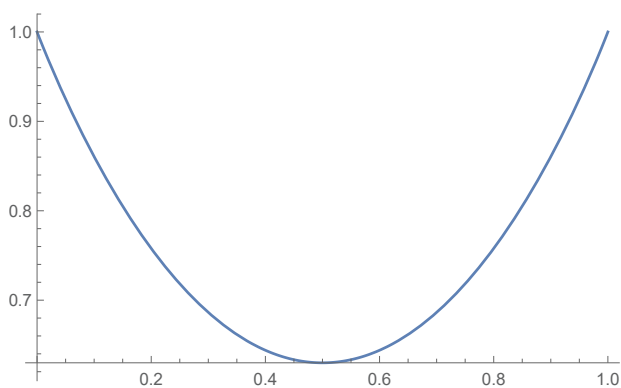
L^3 energia pojedynczego elektronu jest skwantowana i może, niezależnie od kierunku jego spinu, przyjmować jedną z wartości $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$, gdzie wektory falowe mają postać $\mathbf{k} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ o całkowitych liczbach n_x, n_y, n_z . Elektrony są fermionami, zatem stan kwantowy numerowany wektorem falowym \mathbf{k} mogą obsadzić co najwyżej dwa o przeciwnie skierowanych spinach. Wynika z tego, że aby otrzymać najniższą energię układu $N = N_+ + N_-$ elektronów trzeba najpierw te o spinach do góry układać „na kolejnych od dołu półkach” (o coraz wyższych energiach), a potem tak samo te o spinach w dół. Najniższą energię układu można wtedy wyrazić przez długości wektorów falowych odpowiadających najwyższym zajętym „półkom”

$$p_{F+} = (6\pi^2 N_+ / V)^{1/3}, \quad p_{F-} = (6\pi^2 N_- / V)^{1/3} \quad (14)$$

i jest ona dana wzorem

$$\frac{E_0^{(0)}}{V} = \frac{1}{6\pi^2} \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (p_{F+}^5 + p_{F-}^5). \quad (15)$$

Rozpatrujemy tu jak zwykle granicę termodynamiczną $N_{\pm} \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ przy ustalonych gęstościach $\rho_{\pm} = N_{\pm} / V$. Wyrażenie to można zminimalizować ze względu na podział N na N_+ i N_- . Minimum przypada oczywiście dla $N_+ = N_- = \frac{1}{2}N$, co oznacza, że w zerowej temperaturze (kiedy o właściwościach układu decyduje jego stan podstawowy) przy zupełnym braku oddziaływań, namagnesowanie układu równe $M = \mu(N_+ - N_-)$ znika (rys. 5). (Będzie zatem znikać także w wyższych temperaturach.)



Rys. 5. Energia (w odpowiednich jednostkach) stanu podstawowego układu nieoddziałujących fermionów jako funkcja ρ_+ przy całkowitej gęstości równej 1; minimum jest osiągnięte dla równych gęstości $\rho_+ = \rho_- = 1/2$, tzn. układ nie jest namagnesowany

Przejdźmy teraz do cząstek *oddziałujących*. Można podać prosty argument pozwalający oczekiwać, że niezależne od spinu odpychające oddziaływanie elektronów spowoduje pojawienie się niezerowego namagnesowania. Kluczowy jest tu fakt, że elektrony są fermionami. Odpychanie oznacza, że oddziaływanie zwiększa energię pary oddziałujących cząstek (gdyż $v(r_{ij}) > 0$). Jednak zakaz

Pauliego powoduje, iż dwa fermiony o tym samym kierunku spinu prawie nie oddziałują.²¹ Zatem energię wzajemnych oddziaływań wszystkich par elektronów można obniżyć, jeśli większość elektronów będzie miała spiny skierowane zgodnie. Oczywiście spowoduje to wzrost przyczynku (15) do całkowitej energii układu, ale może się to w rezultacie opłacić. Jak to zbadać? Ściśle nie da się tego zrobić. Można jednak wykorzystać standardowy rachunek zaburzeń (obliczenia najłatwiej wykonać korzystając z formalizmu drugiej kwantyzacji). Otrzymuje się wtedy w pierwszym rzędzie poprawkę do (15) postaci

$$\begin{aligned} \frac{E_0^{(1)}}{V} &= \hat{v}(\mathbf{0}) \frac{p_{F+}^3 p_{F-}^3}{36\pi^4} \\ &= \frac{1}{6\pi^2} \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{5}{9\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \hat{v}(\mathbf{0}) p_{F+}^3 p_{F-}^3 \right). \end{aligned} \quad (16)$$

$\hat{v}(\mathbf{0})$ jest tu wartością w zerze transformaty Fouriera potencjału oddziaływania $v(\mathbf{r})$. Do tego wyniku, czyniąc założenie o małej gęstości elektronów i adaptując odpowiednio metodę pola średniego, doszli po raz pierwszy Wilhelm Lenz, Felix Bloch i Edmund C. Stoner [18, 19]. Odwołując się do dodatkowych argumentów można uzasadnić, że lepszą wersję tego wzoru otrzyma się, zastępując transformatę Fouriera $v(\mathbf{0})$ przez a_0 – długość elastycznego rozpraszania dwóch elektronów o zerowej energii oddziałujących za pośrednictwem potencjału $v(r)$. Po takim udoskonaleniu, wzór (16) z $v(\mathbf{0})$ zastąpioną przez a_0 pozostaje słuszny nawet wtedy, gdy sama transformata Fouriera w zerze jest źle określona²² (np. przy odpychaniu za pośrednictwem potencjału typu „twardy rdzeń”). Wygodnie jest też energię stanu podstawowego układu N_+ elektronów o spinach do góry i N_- elektronów o spinach w dół wyrazić przez ich gęstości ρ_+ i ρ_- . Po tych ulepszeniach, w rozpatrywanym tu przybliżeniu przyjmuje ona postać [20, 21]

$$\begin{aligned} e_0 &\equiv \frac{E_0}{V} \\ &= \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left((6\pi^2)^{2/3} (\rho_+^{5/3} + \rho_-^{5/3}) + \frac{40}{3} \pi a_0 \rho_+ \rho_- \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Poprawkę można interpretować jako efekt zderzeń zachodzących w gazie, ich liczba (na jednostkę czasu) powinna bowiem być proporcjonalna do iloczynu gęstości oddziałujących ze sobą elektronów i do całkowitego przekroju czynnego zderzenia elastycznego dwóch elektronów, za którego miarę można uważać a_0 . (Trzeba jednak pamiętać, że jest to tylko heurystyczna interpretacja – sam

21. W amplitudzie ich rozpraszania rozwiniętej na fale parcjalne pierwszy i dominujący przy niskich energiach wyraz musi zniknąć.

22. Metoda prowadząca do wzoru na $E_0^{(1)}$ w postaci 16 działa tylko, gdy transformata Fouriera potencjału istnieje.

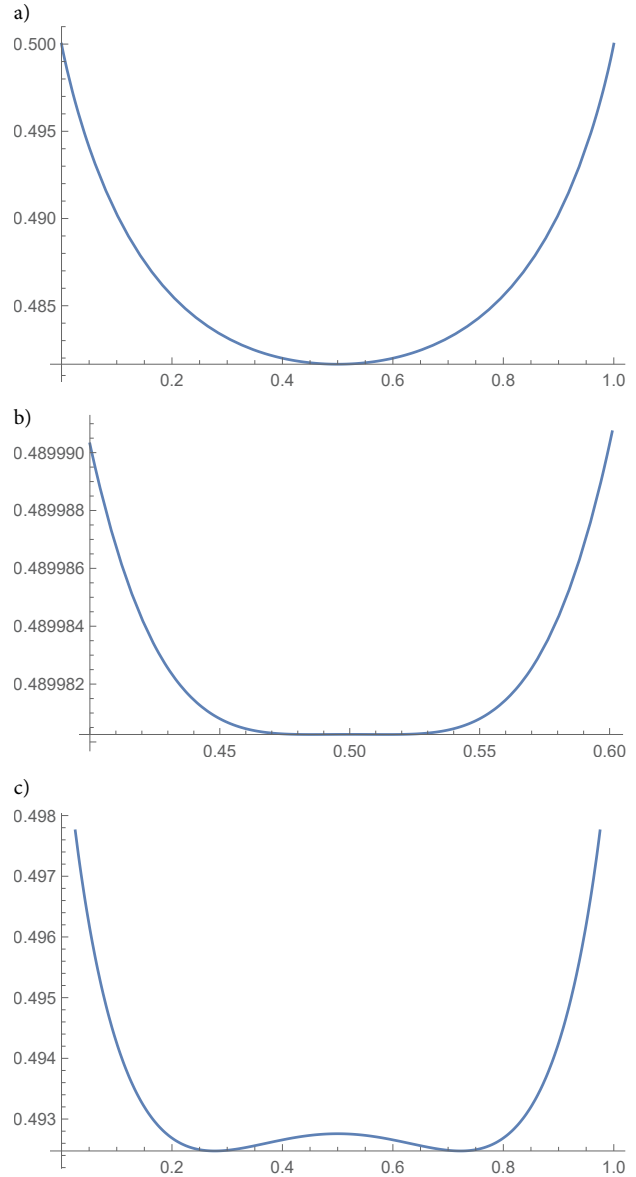
sposób obliczania energii wcale nie odwołuje się do procesu rozpraszania.) Jeśli napisać $\rho_{\pm} = \rho(1 \pm x)/2$, gdzie $-1 \leq x \leq 1$, a $\rho = \rho_+ + \rho_-$, to otrzymamy energię stanu podstawowego gazu elektronów jako funkcję x (namagnesowanie układu jest proporcjonalne do x), a na wynik ten można patrzeć jak na rozwinięcie gęstości e_0 tej energii względem (bezwymiarowego) iloczynu $a_0\rho^{1/3}$.

Pomijając na razie dalsze wyrazy rozwinięcia gęstości energii e_0 układu zbadajmy, jak zachowuje się ona jako funkcja parametru x , czyli, przy ustalonej długości rozpraszania a_0 , jako funkcja całkowitej gęstości ρ . Jest to pokazane na rys. 6 dla kilku wartości $a_0\rho^{1/3}$. Widać, że dopóki gęstość ρ jest mała, energia jest minimalna dla $x = 0$ i układ nie jest namagnesowany. Jednak przy gęstości krytycznej równej $\rho_c = \pi/24a_0^3$ wykres staje się w $x = 0$ płaski, a dla większych gęstości pojawiają się dwa symetryczne minima oddalające się w miarę wzrastania gęstości od $x = 0$ ku wartościom $x = \pm 1$ osiąganym, gdy $\rho_{\text{sat}} \approx (0,6/a_0)^3$ (namagnesowanie układu jest dla $\rho > \rho_{\text{sat}}$ maksymalne). W tym przybliżeniu, jeśli traktować je poważnie, przemiana fazowa zachodząca przy zwiększaniu gęstości jest przemianą ciągłą (drugiego rodzaju) – świadczy o tym to, że nowe, głębsze minima przy wzrastaniu gęstości pojawiają się najpierw w $x = 0$.

Nie oznacza to jednak, że już *udowodniliśmy* powstawanie w układzie uporządkowania ferromagnetycznego, pojawia się ono bowiem, gdy parametr rozwinięcia $a_0\rho^{1/3}$ jest dość duży i być może pominięte wyrazy rozwinięcia zniszczyłyby uporządkowanie. Powstaje więc tu kilka związanych ze sobą problemów: 1) Jak wyglądają kolejne wyrazy rozwinięcia? 2) Czy można ściśle oszacować błąd popełniany przy pominięciu we wzorze 15 kolejnych wyrazów? 3) Czy na podstawie rozwinięcia można coś powiedzieć o charakterze przemiany fazowej? 4) Czy można zbadać właściwości układu w niezerowej temperaturze?

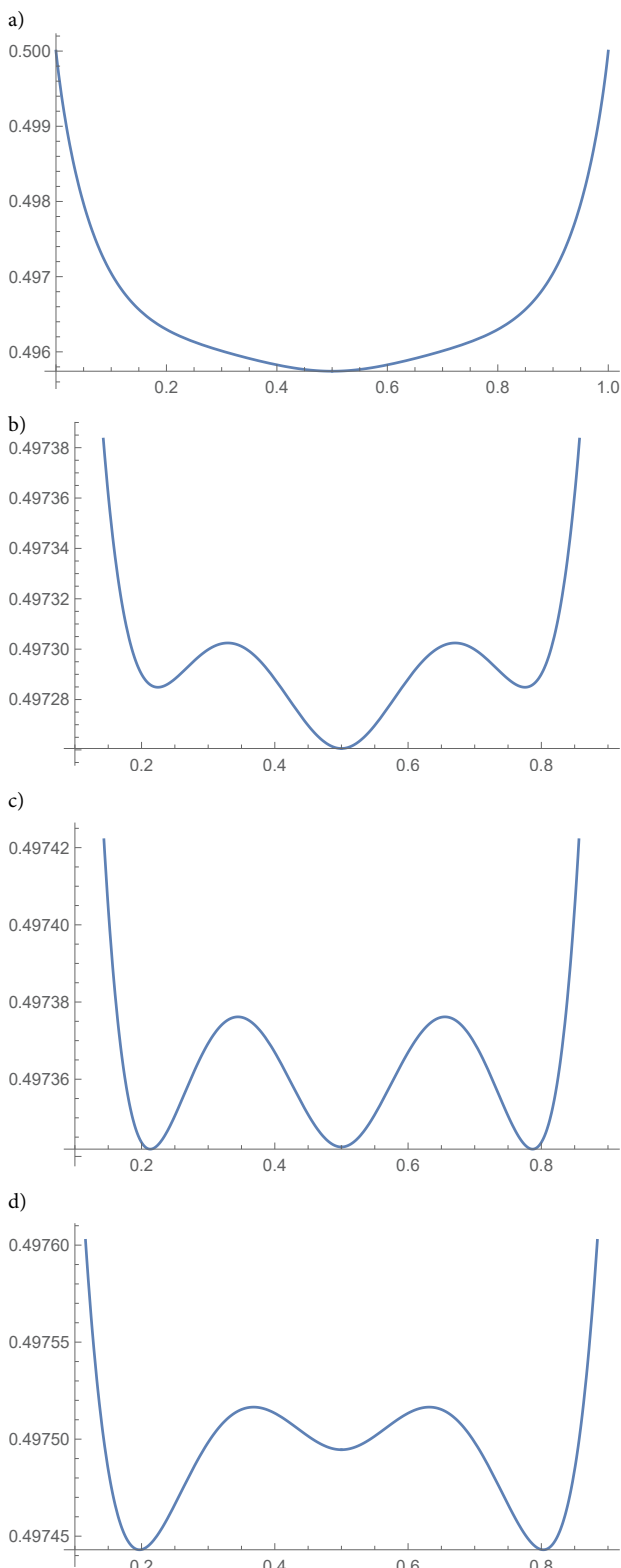
Tylko na niektóre z tych pytań odpowiedzi są znane. Kerson Huang, Tsung D. Lee, i Chen N. Yang²³ [21]

23. Lee i Yang zostali laureatami nagrody Nobla w 1957, ale nie za prace nas tu interesujące, lecz za wysunięcie hipotezy o niezachowywaniu parzystości przez oddziaływania słabe – wkrótce potem potwierdzono ją doświadczalnie. Jak pisze Andrzej K. Wróblewski [22], praca noblowska powstała „mimoходом”, na marginesie głównych zainteresowań jej autorów, dotyczących układów oddziałujących fermionów, a także bozonów. Podobno gdy Freeman J. Dyson (inny znakomity fizyk, który nagrody Nobla nie dostał, ale jego osiągnięcia są, w co mało kto z kompetentnych osób wątpi, również na poziomie noblowskim: równanie Dysona-Schwingera, teoria macierzy przypadkowych, wspomniana tu wcześniej praca [17] i jeszcze wiele innych) powiedział Lee, że ich praca o niezachowaniu parzystości będzie miała, jeśli zostanie potwierdzona, fundamentalne znaczenie dla podstaw fizyki, Lee miał bez specjalnego zaangażowania emocjonalnego odpowiedzieć: *Tak, to będzie interesujące* i poszedł kontynuować swoje rachunki dotyczące gazów niedoskonałych.



Rys. 6. Energia stanu podstawowego układu oddziałujących fermionów w 1. rzędzie (17) jako funkcja ρ_+ przy całkowitej gęstości równej 1; a) stała sprzężenia mniejsza od krytycznej: minimum jest osiągnięte dla równych gęstości $\rho_+ = \rho_- = 1/2$, tzn. układ nie jest namagnesowany; b) stała sprzężenia równa krytycznej: minimum dalej jest osiągnięte dla równych gęstości, ale jest zdegenerowane; układ nie jest namagnesowany; c) stała sprzężenia większa od krytycznej: są dwa minima położone symetrycznie względem $\rho_+ = 1/2$; układ wykazuje spontaniczne namagnesowanie

jako pierwsi podali następny wyraz rozwinięcia, ale tylko dla $\rho_+ = \rho_-$. Z tym ograniczeniem rozwinięcie jest dziś znane aż do 4. rzędu; kolejne poprawki liczone w latach 60. i 70. XX w. metodami kwantowej teorii pola [24], były one jednak obciążone rachunkowymi błędami. Poprawną postać podano dopiero parę lat temu, stosując *efektywną kwantową teorię pola*, co znacznie uprościło rachunki. Na podstawie tego wyniku nie można jednak nic powiedzieć o uporządkowaniu układu. Ogólniejszy przypadek różnych gęstości $\rho_+ \neq \rho_-$ przez długi czas pozostawał nierozpracowany. Osobnym wynikiem przez prawie 40 lat była (mało znana) praca S. Kanno [25], w której obliczył on analitycznie(!) poprawkę drugiego rzędu dla



Rys. 7. Energia stanu podstawowego układu oddziałujących fermionów w 2. rzędzie jako funkcja ρ_+ przy całkowitej gęstości równej 1; a), b) stała sprężenia mniejsza od krytycznej: minimum jest osiągnięte dla równych gęstości $\rho_+ = \rho_- = 1/2$, tzn. układ nie jest namagnesowany; c) stała sprężenia równa krytycznej: są trzy minima o równej wartości. Jest to punkt przemiany fazowej I. rodzaju; d) stała sprężenia większa od krytycznej: są dwa minima położone symetrycznie względem $\rho_+ = 1/2$, układ wykazuje spontaniczne namagnesowanie

dowolnych gęstości ρ_+ i ρ_- . Dopiero kilka lat temu obliczono (już w większości numerycznie) kolejny wyraz

rozwinęcia w tym przypadku, znów stosując metodę efektywnej kwantowej teorii pola [26]. Pracowano także nad matematycznym uściśleniem wzoru (17). Dopiero w XXI w., a więc prawie dokładnie pół wieku od jego napisania,²⁴ udało się ściśle [32] oszacować jego błąd. Podczas dokonywania ostatnich poprawek w niniejszym artykule okazało się, że zupełnie ostatnio otrzymano [27] ściśle następnny wyraz rozwinięcia w gęstościach, łącznie z oszacowaniem błędu. W ten sposób wzór Kanno [25] po ponad pół wieku doczekał się ścisłego uzasadnienia!

Trzeba też powiedzieć, że zainteresowanie modelem gazu oddziałujących fermionów i możliwością ferromagnetycznego porządkowania się ich wzrosło w XXI w. za sprawą *pułapkowanych gazów atomowych*. Od strony teoretycznej pojawiło się na ten temat wiele prac stosujących różne podejścia. Było rozpracowywane dalej rozwinięcie „gęstościowe” metodami efektywnej teorii pola [26], ale też atakowano problem innymi metodami: kwantową wersją metody Monte Carlo [29] i nie tylko [30]. Nie przyniosły one jednak definitywnego rozstrzygnięcia (również od strony eksperymentalnej [31]).

Na zakończenie tej części artykułu, rozważmy jeszcze problem *przemiany fazowej*, przyjmąwszy za dobrą monetę rozwinięcie w gęstościach do 2. rzędu. Okazuje się, że zmienia ona charakter – staje się przemianą pierwszego rodzaju. Ma to miejsce przy *podobnej* gęstości krytycznej, jak w 1. rzędzie – różnica wynosi kilkanaście procent. Jest to argumentem za tym, że zachodzi ona w reżimie *nieperturbacyjnym* i aby stwierdzić ściśle jej istnienie (i charakter), trzeba sięgnąć do innych metod.

7. Elektron w sieci krystalicznej: model Hubbarda

7.1. Geneza i hamiltonian modelu

Przedstawiony w poprzedniej części model gazu oddziałujących fermionów mogących przemieszczać się w całej objętości układu z pewnością stosuje się do zimnych gazów atomowych. Dla magnetyzmu większości ciał stałych struktura ich sieci krystalicznej jest jednak istotna i może znacząco modyfikować wyniki otrzymane w ramach modelu gazu fermionów (mogących przemieszczać się swobodnie). Jednym z możliwych sposobów uwzględnienia struktury krystalicznej jest więc zbudowanie modelu, w ramach reguł którego elektrony mogą przeskakiwać z jednego atomu do drugiego (czyli *wędrować* – stąd nazwa *magnetyzm wędrowny*) z pewnym prawdopodobieństwem (na jednostkę czasu). Minimalnym (jeśli chodzi o prostotę sformułowania) modelem,

24. Zgodnie z obserwacją pierwszego z autorów [28], że pomiędzy napisaniem wzoru tego rodzaju a jego ścisłym uzasadnieniem mija średnio pół wieku.

który pozwala badać mechanizm spontanicznego powstawania uporządkowania w takich układach jest *model Hubbarda*, który teraz omówimy.

Model ten buduje się następująco. Rozpatrujemy skończoną d wymiarową sieć, która musi oczywiście mieć jakąś określoną geometrię i dalej będziemy omawiać różne jej warianty, ale na razie niech to będzie skończony zbiór $N = L^3$ węzłów kubicznej sieci trójwymiarowej ($d = 3$). W węzłach tych mogą znajdować się cząstki o spinie $1/2$, z których, jak poprzednio, N_+ ma spin do góry, a N_- w dół (kierunki spinów będziemy oznaczać \pm). Stan układu definiujemy podając stan wszystkich węzłów sieci; każdy z nich może być pusty albo obsadzony przez jedną cząstkę o spinie $+$ („w górę”) lub przez jedną cząstkę o spinie $-$ („w dół”) albo obsadzony przez dwie cząstki naraz, jedną o spinie $+$, drugą o spinie $-$ (cząstki są fermionami i zgodnie z zakazem Pauliego dwie o takim samym spinie nie mogą obsadzać tego samego węzła). Wynika z tego, że²⁵ $N_{\pm} \leq N$ i stąd ważnym parametrem modelu jest stosunek całkowitej liczby cząstek $N_+ + N_-$ do N zwany *parametrem wypełnienia sieci* lub po prostu *wypełnieniem*. Stan całego układu przy ustalonych liczbach N_+ i N_- jest w ogólności superpozycją stanów, które (w notacji Diraca) można reprezentować iloczynem (tensorowym) N ketów postaci $|n_+, n_- \rangle$, gdzie $n_{\pm} = 0$ lub 1 ; stany takie mają postać $\otimes_i |n_+, n_- \rangle_i$, gdzie wskaźniki i numerują węzły sieci. Zakładamy, że każda z cząstek może przeskakiwać z jednego węzła na inny (nieobsadzony cząstką o takim samym spinie, jak „cząstka-skoczek”), wprowadzamy zatem operator przeskoku („skokomat”) między i -tym i j -tym (oraz j -tym i i -tym) węzłem

$$\hat{T}_{ij} = -t_{ij} \sum_{\sigma=\pm} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}).$$

Stałą t można interpretować jako miarę prawdopodobieństwa przeskoku. Zapis ten wykorzystuje formalizm drugiej kwantyzacji, który jest tu całkowicie naturalny i bardzo prosty: każdy z operatorów kreacji $c_{i,\sigma}^\dagger$ i anihilacji $c_{i,\sigma}$ zmienia tylko stan i -tego węzła sieci – jak sama nazwa wskazuje $c_{i,\sigma}^\dagger$ zmienia liczbę n_σ i -tego węzła z 0 na 1 lub, gdy $n_\sigma = 1$, daje zero (wektor zerowy), a z kolei $c_{i,\sigma}$ zmienia liczbę n_σ i -tego węzła z 1 na 0 lub, gdy $n_\sigma = 0$, daje zero. Dalej dla uproszczenia będziemy zakładać, że amplitudy t_{ij} są różne od zera, tylko gdy węzły i -ty i j -ty są na sieci swoimi najbliższymi sąsiadami i że wszystkie te niezerowe amplitudy są równe t . Operator

$$\hat{T} = -t \sum_{(ij)} \sum_{\sigma=\pm} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}), \quad (18)$$

25. Rozpatruje się też modele Bosego–Hubbarda, w których cząstki są bozonami i ograniczenie takie wtedy nie obowiązuje – jeden węzeł może być obsadzony przez dowolną liczbę cząstek.

odgrywa w modelu Hubbarda rolę operatora energii kinetycznej układu.

Drugi efekt, jaki trzeba uwzględnić w hamiltonianie układu, to oddziaływanie cząstek. Robimy to w najprostszym sposobie: zakładamy, że gdy dwie cząstki (jedna o spinie $+$, druga o spinie $-$) obsadzają ten sam węzeł, zwiększa to energię układu o U . (Stała $U > 0$ odpowiada więc odpychaniu coulombowskiemu rzeczywistych elektronów – wprowadzone oddziaływanie stanowi skrajnie uproszczony, aż do karykatury, obraz ekranowanego oddziaływania coulombowskiego elektronów w metalu.) Energia potencjalna układu wyraża się więc wzorem

$$V = U \sum_i n_{i,+} n_{i,-}, \quad (19)$$

a odpowiadający jej operator ma postać

$$\hat{V} = U \sum_i c_{i,+}^\dagger c_{i,+} c_{i,-}^\dagger c_{i,-} \equiv U \sum_i \hat{n}_{i,+} \hat{n}_{i,-}. \quad (20)$$

Kompletny hamiltonian fermionowego modelu Hubbarda ma więc postać

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (21)$$

sumy dwóch członów: kinetycznego (18) i oddziaływania (20). Występują w nim jawnie dwa parametry t i U , ale przewidywania modelu zależą tylko od stosunku U/t ; dodatkowym parametrem, jak już to było wspomniane, jest całkowita liczba fermionów (i liczba węzłów sieci) N oraz, w jego zastosowaniach do rzeczywistych układów fizycznych, temperatura T . Podział całkowitej liczby fermionów na N_+ i N_- jest ustalany przez warunek minimalizacji energii (swobodnej) układu – w ten sposób model może przewidywać spontaniczne uporządkowanie spinów i tym samym zachowanie ferromagnetyczne układu. Hamiltonian (21) można „wyprowadzić” zaczynając od bardziej fundamentalnych zasad, tj. pisząc równanie Schrödingera odpowiadające układowi elektronów w ciele stałym i dokonując wielu przybliżeń, poczynając od *przybliżenia ciasnego wiązania*, pomijając wszystkie orbitale prócz jednego oraz i pomijając wiele całek (tzn. przyjmując ich wartości za równe zero). W ten sposób model wprowadził sam John Hubbard [33], a niezależnie od niego zrobili to także Martin Gutzwiller [34] i Junjiro Kanamori [35]. Idąc tą drogą można wyrazić parametry t i U przez pewne całki z funkcji falowych atomów.

Hubbard sformułował przedstawiony tu model jako model ferromagnetyzmu wędrównego metali z grupy przejściowych. W swojej pracy [33] przeanalizował go dostępnymi ówczesnie metodami analogicznymi do *przybliżenia Hartree’ego–Focka*. Wprawdzie wykazał (jak sądził), że model przewiduje zachowanie ferromagnetyczne układu, ale przewidziana przez niego temperatura krytyczna była absurdalnie wysoka (rzędu kilku

tysięcy Kelvinów). Później dostrzeżono, że model Hubbarda (i jego uogólnienia) daje się naturalnie zastosować do badania również licznych innych zjawisk, takich jak:

- inne uporządkowania magnetyczne: antyferromagnetyzm, ferrimagnetyzm, metamagnetyzm...
- przemiany metal-izolator
- nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe
- kondensacja Bosego–Einsteina – zwłaszcza zimnych atomów w polu świetlnych fal stojących tworzących pułapki (do tego stosuje się bozonową wersję modelu)

Te i wiele innych problemów bada się w ramach modelu Hubbarda mając nadzieję, iż stosowane metody przybliżone (zob. dalej) pozwolą zrozumieć (przede wszystkim jakościowo) mechanizmy odpowiedzialne za te zjawiska a nawet przewidywać wartości wielkości fizycznych je charakteryzujących i porównywać te przewidywania z wynikami eksperymentów.

7.2. Podstawowe cechy modelu

Model Hubbarda wydaje się bardzo prosty – jego hamiltonian jest sumą dwóch członów zbudowanych z operatorów, których działanie na stany węzłów sieci jest bardzo proste i intuicyjne. Ta prostota jest jednak złudna: dotyczy ona jedynie *sformułowania* modelu, nie zaś wyrowadzania z niego wiarygodnych *przewidywań*. To, paradoksalnie, jest bardzo trudne. Jak to ujął Elliott H. Lieb, jeden z czołowych fizyków matematycznych, model Hubbarda jest *notoriously difficult* [36]. Trudności te odzwierciedla fakt, że ścisłych wyników dotyczących modelu jest niewiele; to samo dotyczy metod przybliżonych o kontrolowanym błędzie. Dzieje się tak, mimo iż od sformułowania modelu minęło już 60 lat, a w międzyczasie ukazało się kilka tysięcy prac jemu poświęconych. W przystępny (w zamierzeniu) sposób, podstawowe fakty dotyczące modelu Hubbarda jeden z autorów niniejszego artykułu omówił w [37].

Aby wyrobić sobie pojęcie o pochodzeniu trudności, jakie nastręcza badanie modelu, spójrzmy na człony (18) i (20) jego hamiltonianu. Jako operatory człony te nie są przemienne, a ich charakter jest zgoła dokładnie przeciwny: stany układu, w których energia kinetyczna ma dobrze określone wartości, reprezentują cząstki zdelokalizowane, tzn. każda z nich może być znaleziona w dowolnym węzle sieci. Natomiast stany, w których dobrze określona jest energia potencjalna (19), reprezentują cząstki zlokalizowane w konkretnych węzłach. Właśnie to współzawodnictwo pomiędzy dwiema przeciwstawnymi tendencjami jest odpowiedzialne za bardzo różnorodne, często skrajnie odmienne zachowania różnych układów fizycznych odpowiadających wyraźnie różnym wartościom parametrów modelu. Na przykład gdy dominuje człon kinetyczny ($|t| \gg U$), można się spodziewać,

że elektrony układu będą zdelokalizowane i będą się poruszały niemal swobodnie po całym kryształ – układ taki byłby wtedy *przewodnikiem*. Natomiast kiedy dominuje człon potencjalny ($|t| \ll U$), można się spodziewać, że elektrony układu będą zlokalizowane i bardzo „niechętnie” będą zmieniały położenie, zatem taki układ byłby *izolatorem*. Zmiana przewodnictwa układu – przemiana metalu w izolator (ang. *metal-insulator transition*, MIT) rzeczywiście może zachodzić w pewnych układach przy zmianie różnych ich charakterystyk, choć jej mechanizm jest dużo bardziej skomplikowany, niż sugeruje powyższy obraz heurystyczny. Niestety najciekawsze zjawiska ujmowane przez model Hubbarda zachodzą, gdy stosunek parametrów U i T jest rzędu jedności, co nie pozwala na zastosowanie jakiegos rozwinęcia perturbacyjnego. Ogólniej rzecz ujmując, to że model Hubbarda jest tak trudny do badania, łatwiej zrozumiemy, gdy uświadomimy sobie, do jak ogromnego zakresu zjawisk można go zastosować. Wydaje się nieprawdopodobne, by przewidywania modelu dotyczące takiego bogactwa różnorodnych zjawisk można było z niego wyprowadzić w prosty sposób.

7.3. Model Hubbarda i magnetyzm

Zajmijmy się teraz zastosowaniami modelu Hubbarda do zrozumienia mechanizmu powstawania uporządkowania (ferro)magnetycznego w ciałach stałych. Najpierw z istniejących (nielicznych) wyników ścisłych przypomnimy niektóre szczególnie ważne, a następnie zastanowimy się, jakie jakościowe cechy układu fizycznego powinny sprzyjać powstawaniu w nim (w niskich temperaturach) uporządkowania magnetycznego.

7.3.1. Twierdzenie Nagaoki

Pierwszym ścisłym wynikiem dotyczącym modelu Hubbarda, który opublikowano już trzy lata po sformułowaniu modelu, jest twierdzenie autorstwa Nagaoki [38, 41]: *gdy w hamiltonianie (21) $U = \infty$ i operator przeskoku (18) spełnia pewien dość naturalny warunek,²⁶ a liczba cząstek w układzie różni się o jeden od liczby węzłów sieci ($N_+ + N_- = N - 1$), to w stanie podstawowym (tj. w stanie kwantowym o najniższej energii) układu wszystkie spiny mają ten sam kierunek (albo wszystkie kierunek +, albo wszystkie -)*. Jest więc to stan uporządkowany ferromagnetycznie (i nasycony). Twierdzenie to jest trochę niefizyczne z dwóch powodów: Po pierwsze, z powodu

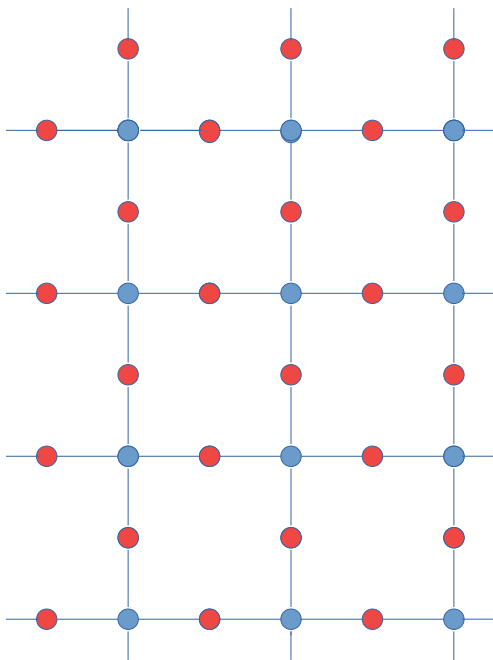
26. Ten warunek, którego nie będziemy tu szczegółowo wypisywać, zwany warunkiem łączalności (ang. *connectivity condition*), jest spełniany przez większość typowych sieci, np. sieć kwadratową, trójkątną i sześciokątną w $d = 2$, sieci bcc i fcc w $d = 3$ i sieć kubiczną w dowolnej liczbie wymiarów d .

nieskończenie silnego odpychania (niepozwalającego na obsadzenie węzłów przez dwie cząstki), w układach fizycznych bowiem U/t może być duże, ale jest skończone. Po drugie, dlatego że gdy liczba cząstek jest dokładnie taka jak liczba węzłów, energia stanu podstawowego nie zależy od spinów; tym samym żadne uporządkowanie nie jest wyróżnione. W ten sposób, zachowanie układów o wypełnieniu $N - 1$ oraz N jest odmienne dla dowolnego N , a takiego zachowania nie spotyka się w rzeczywistych układach, gdzie dodanie albo odjęcie jednej cząstki nie powinno zmieniać zachowania układu dla dużych N .

Mimo tych zastrzeżeń, twierdzenie Nagaoki jest ważnym rezultatem, ponieważ stanowi jawny dowód na to, iż układ sieciowy, którego oddziaływanie nie faworyzuje bezpośrednio zgodnego ustawiania się spinów, może mimo to być (przynajmniej w zerowej temperaturze) uporządkowany ferromagnetycznie. Twierdzenie to warto by było rozszerzyć na przypadek wypełnienia mniejszego (w granicy termodynamicznej) niż równe 1, ale ściśle (o ile nam wiadomo) nie udało się tego zrobić (udało się tylko osłabić jego założenia dopuszczając $U < \infty$ oraz występowanie innych oddziaływań).

7.3.2. Twierdzenie Lieba jako warunek konieczny ferrimagnetyzmu

Inny wynik ścisły, który należy uznać za ważne osiągnięcie, gdyż odnosi się do sytuacji realistycznej, jest autorstwa Elliotta H. Lieba ([39, 41]). Dotyczy on modelu Hubbarda *sieci dwudzielnej* (ang. *bipartite lattice*), tj. takiej, której węzły dają się rozdzielić na dwie grupy (powiedzmy A i B) i każdy węzeł typu A ma za najbliższych sąsiadów wyłącznie węzły typu B i *vice versa* (przy



Rys. 8. Sieć Lieba (zwana też siecią CuO)

czym ogólne liczby N_A i N_B węzłów typu A oraz B mogą być różne). Na przykład w dwóch wymiarach sieci: kwadratowa i sześciokątna są dwudzielne, a sieć trójkątna nie. Sieć Lieba (zwana też siecią CuO od nazwy podsielni tlenowo-miedziowej, jaka występuje w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych) jest przykładem sieci dwudzielnej o $N_A \neq N_B$.

Twierdzenie Lieba (w dowodzie którego została wykorzystana spinowa wersja dodatniości odbiciowej układu) brzmi: *stan podstawowy układu o sieci dwudzielnej ma wypadkowy spin, tzn. sumę liczby cząstek o spinie w jednym kierunku minus liczba cząstek o spinie w drugim kierunku) równy $(N_A - N_B)/2$ (tu założymy, że $N_A \geq N_B$). Wypadkowy spin jest więc taki, jaki by musiał być, gdyby układ był (w zerowej temperaturze) uporządkowany ferrimagnetycznie, tzn. gdyby spiny będące swoimi najbliższymi sąsiadami były skierowane przeciwnie (zob. rys. 4 przedstawiający takie uporządkowanie występujące np. w magnetycie Fe_3O_4 [1]).²⁷ Nie jest to jednak jedyna możliwość – można sobie wyobrazić inne zgodne z tym wynikiem rozmieszczenie spinów w sieci, dające tę samą wartość całkowitego spinu.*

7.3.3. Cechy układu sprzyjające uporządkowaniu ferromagnetycznemu

Zastanówmy się teraz, jakie cechy układu cząstek na sieci mogą sprzyjać powstawaniu uporządkowania ferromagnetycznego. Oddziaływanie uwzględniane w hamiltonianie modelu Hubbarda jest czysto lokalne, nie zależy zatem od wymiaru d i geometrii sieci. Nie wyróżnia ono jakiegokolwiek uporządkowania magnetycznego (odróżnia je to wyraźnie od np. oddziaływań spinów Heisenberga (9) czy Isinga (5), które, zależnie od znaku stałej J , uprzywilejowują równoległe bądź antyrównoległe uporządkowania sąsiednich spinów). Wobec tego za ewentualne uporządkowanie magnetyczne układów, których główne cechy ma ujmować model Hubbarda, musi odpowiadać subtelne współgranie geometrii (i wymiaru) sieci, energii kinetycznej cząstek i zakazu Pauliego; oddziaływanie pełni przy tym (przypuszczalnie) tylko pomocniczą rolę.

Przypomnijmy jeszcze, że (w zerowej temperaturze – jeśli układ ma być uporządkowany w jakichś warunkach zewnętrznych, musi taką cechą odznaczać się przede wszystkim jego stan podstawowy) gdy zadana jest sieć, której wymiar i geometria determinują liczbę najbliższych sąsiadów każdego z węzłów, wolnymi parametrami modelu są (bezwymiarowy) stosunek U/t oraz wypełnie-

27. Gdy $N_A > N_B$, uporządkowanie ferrimagnetyczne (lub inne zgodne z wynikiem Lieba) jest zarazem (nienasyconym) uporządkowaniem ferromagnetycznym.

nie, czyli stosunek $(N_+ + N_-)/N$, który tu można uważać za wielkość analogiczną do gęstości $\rho = \rho_+ + \rho_-$ gazu fermionów. W całym zakresie wartości tych parametrów model Hubbarda nie może przewidywać uporządkowania ferromagnetycznego, gdyż wiadomo, że przy połowicznym wypełnieniu i $\rho_+ = \rho_-$, w reżimie $U/t \gg 1$ jego przewidywania są niemal takie same, jak modelu Heisenberga o $J < 0$, odpowiadającemu oddziaływaniu spinów, które faworyzuje uporządkowanie *antyferromagnetyczne*. Na podstawie dość przekonujących wyników numerycznych przypuszcza się, ale nie zostało to jak dotąd wykazane ściśle, że na sieciach *trójwymiarowych dwudzielnych* oba modele przewidują w tym reżimie uporządkowanie antyferromagnetyczne.

Biorąc to wszystko pod uwagę można przypuszczać, że istotnymi czynnikami sprzyjającymi powstawaniu uporządkowania ferromagnetycznego będą: sieć typu *sfrustrowanej*²⁸ (np. trójkątna) oraz wypełnienie różne od połowicznego, które to cechy razem powinny zapobiegać powstawaniu konkurencyjnego uporządkowania antyferromagnetycznego. Można również podać heurystyczne argumenty za tym, że powstawaniu uporządkowania ferromagnetycznego sprzyja *jak największa gęstość stanów w pobliżu energii Fermiego*. Warunek ten ujmuje ilościowo *kryterium Stonera* [19, 41, 43]: *układ będzie w stanie podstawowym uporządkowany ferromagnetycznie, jeśli*

$$D(\varepsilon_F)U \geq 1. \quad (22)$$

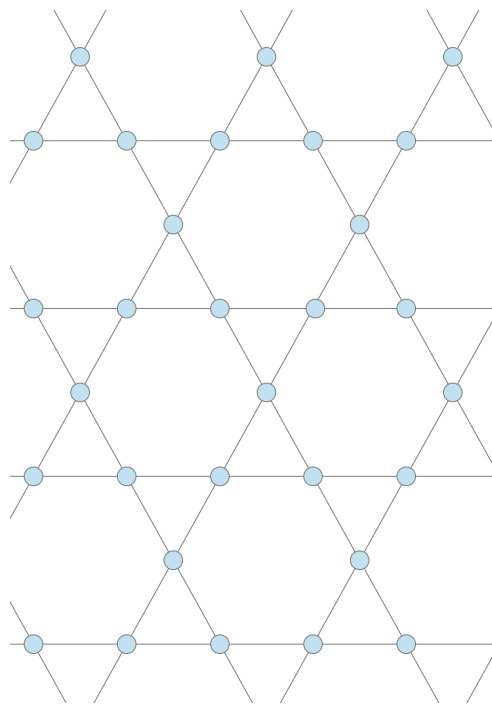
$D(\varepsilon)d\varepsilon$ jest tu liczbą stanów kwantowych pojedynczej cząstki (na danej sieci), odpowiadających jej energii w przedziale $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, a ε_F – energią Fermiego układu cząstek (przy ustalonym wypełnieniu sieci). Gęstość stanów to wielkość silnie zależna od geometrii sieci. Jest ona ważna dla energii kinetycznej całego układu będącej wielkością addytywną ze względu na liczbę cząstek. Czynnikiem sprzyjającym uporządkowaniu ferromagnetycznemu powinna zatem być „płaskość” związku dyspersyjnego (dyspersji), czyli zależności energii ε od quasi-pędu \mathbf{k} pojedynczej cząstki w pobliżu energii Fermiego, gdyż gęstość stanów $D(\varepsilon)$ jest odwrotnie proporcjonalna do modułu pochodnej $\varepsilon(\mathbf{k})$ po \mathbf{k} .

7.3.4. Ferromagnetyzm układów mających pasmo o płaskiej dyspersji

W latach 90. XX w. wykazano ściśle uporządkowanie ferromagnetyczne stanów podstawowych sporej klasy

modeli Hubbarda spełniających kryterium (22). Są to modele, których cechą szczególną jest właśnie istnienie płaskiej gałęzi związku dyspersyjnego, tzn. takiej, na której energia ε nie zależy od \mathbf{k} – dlatego uporządkowanie tym powodowane nazywa się *płaskopasmowym* (ang. *flat-band ferromagnetism*). Znanych jest wiele takich sieci. Jedną z nich jest dwuwymiarowa sieć, zwana siecią kagomé (rys. 9).

Stan podstawowy cząstek modelu Hubbarda na sieci kagomé dla pewnego zakresu gęstości wykazuje uporządkowanie ferromagnetyczne. Ujmuje to ściśle twierdzenie Alexandra Mielke [40]: *Jeśli $U > 0$ i wypełnienie mieści się w przedziale $[5/3, 11/6]$, to stan podstawowy modelu o hamiltonianie (21) jest uporządkowany ferromagnetycznie*. Twierdzenie to rozszerzono później także na inne sieci [41].



Rys. 9. Dwuwymiarowa sieć kagomé

7.3.5. Model Hubbarda i dynamiczna teoria pola średniego

Jednym z narzędzi teoretycznych stosowanych przy badaniu wielu różnych zagadnień fizyki materii skondensowanej i fizyki statystycznej jest *metoda dynamicznego pola średniego* (ang. *dynamical mean field theory, DMFT*) [43]. Przedstawimy ją tu pokrótce i podamy niektóre wnioski płynące z jej zastosowania (w ramach modelu Hubbarda) do badania istnienia uporządkowania ferromagnetycznego.

Jest interesujące, że jeśli wymiar przestrzenny badanego układu jest dostatecznie duży (w granicy nieskończony), to jest to okoliczność ułatwiająca, a nie utrudniająca analizę odpowiedniego modelu. Z sytuacją tego

28. Nazwa bierze się z tego, że gdy oddziaływanie uprzywilejowuje przeciwne ustawienie sąsiednich spinów, jedna połowa najbliższych sąsiadów danego spinu ma jeden kierunek, a druga połowa przeciwny, to spin ten jest „sfrustrowany” – „nie wie”, w którą stronę powinien się skierować.

rodzaju mamy do czynienia np. w przypadku klasycznych układów spinowych: przybliżenie pola średniego, w ramach którego każdy spin oddziałuje jak gdyby ze wszystkimi pozostałymi (ma więc jak gdyby nieskończenie wielu najbliższych sąsiadów), jest formalnie równoważne rozpatrywaniu układu na nieskończenie wymiarowej sieci ($d = \infty$). Oznacza to, że układ spinów na takiej sieci jest ściśle rozwiązywalny – można podać ściśle (w granicy $d = \infty$) wzory na interesujące wielkości termodynamiczne charakteryzujące taki układ. Metoda DMFT, która jest właśnie uogólnieniem takiego przybliżenia na układy kwantowe, została sformułowana w 1989 [44] i od tego czasu wciąż się rozwija, będąc obecnie jedną z najpotężniejszych metod stosowanych do analizy układów silnie skorelowanych fermionów. Przede wszystkim pozwala ona badać przewidywania modeli w całym zakresie wartości ich stałych sprzężenia, wykraczając tym samym poza rozwinięcia perturbacyjne (słuszne jedynie dla małych lub dużych ich wartości), w połączeniu zaś z metodą DFT,²⁹ stosowaną do wyrażania wartości parametrów modelu przez całki z funkcji falowych teorii mikroskopowej, pozwala realistycznie modelować zachowanie rzeczywistych substancji.

Metoda DMFT jest bardzo skuteczna, ale ma też swoje ograniczenia. Przede wszystkim, jako że wymiar analizowanego za jej pomocą modelu teoretycznego jest formalnie nieskończony, efekty, dla których wymiar układu jest istotny,³⁰ czyli takie jak bardziej dokładna charakterystyka uporządkowania (metodą DMFT nie można badać krótkozasięgowych korelacji przestrzennych) czy wykładniki krytyczne charakteryzujące przemianę fazową (metoda DMFT daje tu przewidywania takie same jak przybliżenie pola średniego), są poza jej zasięgiem. Zasadne jest też pytanie, czy wymiar $d = \infty$ jest „bliski czy daleki” od wymiaru $d = 3$? To znaczy, czy wyniki uzyskane przy założeniu, że $d = \infty$, są słuszne także dla $d = 3$? Wydaje się to bardzo prawdopodobne z następującego powodu: formalnym parametrem rozwinięcia w metodzie DMFT (stosowanej do analizy przewidywań modeli sieciowych) jest $1/z$, gdzie parametr z jest liczbą najbliższych sąsiadów pojedynczego węzła sieci, która nawet dla sieci o wymiarze $d = 3$ nie musi być mała.

29. DFT, ang. *density functional theory* jest wygodnym efektywnym sposobem obliczania własności (poziomy energetyczne, widma, geometria) cząsteczek chemicznych oraz ciał stałych. Wyprowadzona z równania Schrödingera, operuje ona tylko gęstością elektronów, a nie pełną funkcją falową, co pozwala na obliczenia dla znacznie większych układów, niż przy innych podejściach. Jej główny autor Walter Kohn otrzymał za nią nagrodę Nobla (z chemii) w 1998.

30. Przypomnijmy, że np. uporządkowanie układu spinów Isinga albo klasycznych spinów Heisenberga w niskich temperaturach zależy od wymiaru.

Na przykład dla trójwymiarowej sieci kubicznej $z = 6$, a w przypadku sieci ściennie centrowanej (sieci typu fcc) $z = 12$. Precyzyjnego oszacowania odstępstwa wyników uzyskiwanych metodą DMFT od ścisłych przewidywań odpowiadających $d = 3$ (na razie) jednak nie ma.

Przy użyciu metody DMFT przebadano przewidywania różnych modeli wędrownych elektronów (nośników momentów magnetycznych), takich jak Falicova-Kimballa, Hubbarda, czy periodyczny model Andersona. Wyznaczono w ten sposób funkcje termodynamiczne modelowanych układów i obliczono wiele statycznych (np. ferromagnetyzm) i dynamicznych (np. przewodnictwo) wielkości je charakteryzujących [45]. Z otrzymanych w ten sposób wniosków dotyczących ferromagnetyzmu wymienimy tu dwa:

- W osiągalnym dla stosowanych metod numerycznych zakresie parametrów U i t (tj. aż do $U/t \approx 18$) nie stwierdzono, by model Hubbarda o sieci kubicznej, dopuszczający przeskoki tylko pomiędzy najbliższymi węzłami, przewidywał uporządkowanie ferromagnetyczne.
- Modele Hubbarda cząstek na sieciach sfrustrowanych (np. fcc) przewidyują uporządkowanie ferromagnetyczne w szerokim zakresie wartości swoich parametrów (rys. 10).

7.3.6. Model Hubbarda i rozwinięcie względem gęstości

W ramach omówionego tu wcześniej modelu traktującego nośniki momentów magnetycznych jak gaz słabo oddziałujących cząstek, gęstość energii stanu podstawowego układu można było wyrazić w postaci rozwinięcia względem gęstości cząstek o spinie skierowanym do góry i w dół. Ścisłe uzasadnienie dwóch pierwszych wyrazów rozwinięcia analogicznego do (17)

$$e_{gs}(\rho_+, \rho_-) = e_0(\rho_+) + e_0(\rho_-) + 8\pi a \rho_+ \rho_- + \dots, \quad (23)$$

(w którym $e_0(\rho_{\pm})$ są mierzonymi w jednostkach stałej t energiami cząstek nieoddziałujących, wypełnienia $\rho_{\pm} \equiv N_{\pm}/N$ odgrywają rolę gęstości, a jest zaś odpowiednio zdefiniowaną wielkością analogiczną do długości rozpraszania) przypadającej na jeden węzeł sieci energii e_{gs} stanu podstawowego, słusznego w ramach najprostszego wariantu modelu Hubbarda, podał Giuliani [46].

Podobnie jak w przypadku gazu, rozwinięcie (23) dobrze przybliża prawdziwą energię $e_{gs}(\rho_+, \rho_-)$ tylko wówczas, gdy $\rho_{\pm} \ll 1$ i jedyny ścisły wniosek, jaki mógł na jego podstawie wysnuć Giuliani, to brak uporządkowania ferromagnetycznego w granicy $\rho_{\pm} \rightarrow 0$. Jednak w przypadku modeli sieciowych, do jakich należą modele Hubbarda, można, dobierając stałe przeskoku oraz odpowiednią strukturę samej sieci, otrzymać modele o związkach dyspersyjnych znacznie różniących się od

związku $\varepsilon(\mathbf{k}) \propto \mathbf{k}^2$, który obowiązuje w przypadku cząstek gazu mogących się przemieszczać w całej objętości. Ekstremalnym przykładem są omawiane już wcześniej płaskie pasma. Innymi przykładami są takie, których macierz $\partial^2 \varepsilon / \partial k_i \partial k_j$ ma zerowe wartości własne funkcji $\varepsilon(\mathbf{k})$.

Jeśli więc chodzi o wykorzystanie rozwinięcia analogicznego do (23) do ścisłego udowodnienia istnienia ferromagnetycznego uporządkowania, nasuwa się myśl, by kierując się przesłankami płynącymi z danych eksperymentalnych rozpatrzeć sieci o dyspersji zdegenerowanej (takie jak np. sieć typu fcc żelaza) licząc na to, że przynajmniej w niektórych przypadkach minimum energii, ze względu na podział całkowitego wypełnienia sieci na ρ_+ i ρ_- , wypadnie dla $\rho_+ \neq \rho_-$ i $a\rho^{1/3} \ll 1$, tj. dla wartości, dla których wzór (23) jest słuszny (można ściśle oszacować jego błąd). Realizacja tego programu jest w toku [47]. Wnioski ze wstępnych wyników są takie, że, zgodnie z tym, co wynika z analizy metodą DMFT [43], modele Hubbarda o standardowej postaci związku dyspersyjnego nie przewidują uporządkowania ferromagnetycznego dla żadnych wartości wypełnień i stosunku U/t , natomiast występuje ono w przypadku trzech z przebadanych sieci (w tym sieci typu fcc) i to już dla wypełnień rzędu 0,2, a więc na tyle małych, żeby wzór analogiczny do (23) był jeszcze uzasadniony.

7.3.7. Wielopasmowe modele Hubbarda

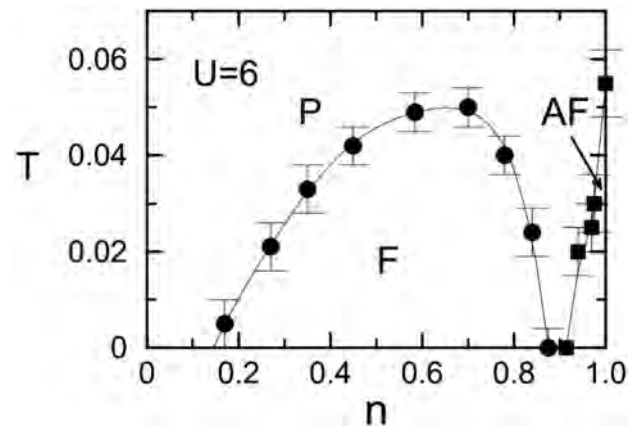
Bardzo ważnym dla zjawisk magnetycznych aspektem rzeczywistych metali jest liczba orbitali atomów tworzących ich sieć krystaliczną. Wiadomo np., że za ferromagnetyczne właściwości metali przejściowych (takich jak żelazo, nikiel czy kobalt) odpowiadają elektrony z powłok d składających się z pięciu orbitali (z których każdy, zgodnie z zakazem Pauliego, może być obsadzony przez co najwyżej dwa elektrony). Zgodnie z fenomenologiczną regułą Hunda, spiny elektronów z różnych orbitali mają tendencję do zgodnego ustawiania się, istnieje bowiem między nimi efektywne oddziaływanie analogiczne do ferromagnetycznego oddziaływania (9) spinów w (kwantowym) modelu Heisenberga. Oddziaływanie takie, jak łatwo intuicyjnie zrozumieć (jako pierwszy zauważył to John H. van Vleck [48]) powinno sprzyjać powstawaniu uporządkowania ferromagnetycznego. Jest więc jasne, że efekty te trzeba uwzględnić w bardziej realistycznych modelach zjawisk magnetycznych w metalach. Odpowiednie do tego celu są wielopasmowe modele Hubbarda, w których elektrony, należące do różnych orbitali tworzących w ciele stałym oddzielne pasma (tu numerowane indeksem a), są traktowane jak różnego rodzaju fermiony (podobnie jak kwarki o różnych kolorach

w chromodynamice kwantowej) i mogą obsadzać węzły sieci, jeśli tylko nie są one już obsadzone przez elektron z tego samego pasma (mający ten sam indeks a) i o takim samym kierunku spinu. Hamiltonian takiego modelu, uwzględniający efektywne oddziaływanie Hunda momentów magnetycznych elektronów obsadzających ten sam węzeł, ale należących do różnych pasm, ma postać

$$H = - \sum_{(ij)} \sum_{a,\sigma} t_{i,j} c_{i,a,\sigma}^\dagger c_{j,a,\sigma} + U \sum_i \sum_a \hat{n}_{i,a,+} \hat{n}_{i,a,-} + U' \sum_i \sum_{a \neq a', \sigma, \sigma'} \hat{n}_{i,a,\sigma} \hat{n}_{i,a',\sigma'} + J \sum_i \sum_{a \neq a'} \hat{S}_{i,a} \cdot \hat{S}_{i,a'}. \quad (24)$$

Dwa pierwsze jego człony mają taką samą interpretację, jak analogiczne człony hamiltonianu (21). Trzeci człon reprezentuje oddziaływanie coulombowskie elektronów należących do różnych pasm. Ostatni człon, w którym występują operatory spinów (zbudowane z wprowadzonych tu już wcześniej operatorów kreacji i anihilacji $\hat{S}_{i,a} = c_{i,a,\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_{i,a,\beta}$) elektronów z różnych pasm reprezentuje właśnie oddziaływanie Hunda (które sprzyja, gdy $J > 0$, równoległemu ustawianiu się spinów).

Badanie przewidywań takich modeli Hubbarda jest o wiele bardziej złożone niż rozpatrywanych tu wcześniej (i tak już *notoriously difficult*) modeli jednopasmowych – zależą one od większej liczby parametrów, których różne zakresy wartości mogą odpowiadać różnym fazom (różnym typom uporządkowania lub jego braku) i zazwyczaj bada się je przyjmując wartości parametrów sugerowane przez teorię mikroskopową lub dane eksperymentalne. Zastosowanie metody DMFT do badania modeli o hamiltonianach typu (24) potwierdza jednak intuicję van Vleeka. Ilustruje to otrzymany tą metodą diagram fazowy (rys. 10).



Rys. 10. Diagram fazowy modelu Hubbarda na płaszczyźnie n, T otrzymany metodą DMFT, odpowiadający sieci fcc; F – obszar występowania fazy ferromagnetycznej [43]

Ogólnie, przewidywania obszernej rodziny wielopasmowych modeli Hubbarda są (z racji o wiele większego ich skomplikowania) znacznie mniej przebadane niż modeli jednopasmowych. Bada się tu m.in. (powiązane z ferromagnetycznym) *uporządkowanie orbitalne*, przy którym nieodzowne jest wzięcie pod uwagę *efektu Jahna-Tellera*. Z kolei dla zrozumienia magnetyzmu w metalach (i związkach) ziem rzadkich adekwatny jest *periodyczny model Andersona*, ponieważ trzeba uwzględnić *hybrydyzację*, tj. mieszanie orbitali typu s oraz f [49]; jest to teren aktywnych badań.

8. Podsumowanie i perspektywy

Wydaje się, że zjawisko ferromagnetyzmu jest proste. Ale to jedynie pozory – nie można w tej chwili powiedzieć, że mechanizmy za nie odpowiedzialne zostały wyjaśnione definitywnie i we wszystkich szczegółach.

Do budowania realistycznych modeli ferromagnetyzmu konieczna jest mechanika kwantowa wielu ciał, choć w pewnych przypadkach granicznych, gdy chodzi o magnetyzm izolatorów, można się zadowolić modelami klasycznymi (takimi jak model Isinga bądź klasyczny model Heisenberga), jednak do zrozumienia zjawiska magnetyzmu wędrownego mechanika kwantowa jest już nieodzowna. Zrozumienie zachowań układów fizycznych i zjawiska ferromagnetyzmu na gruncie tych modeli można podzielić (nieostro) na dwa poziomy. Pierwszy to jakościowe zrozumienie mechanizmu fizycznego, który stoi za zjawiskiem, wyodrębnienie zasadniczych dla jego funkcjonowania cech rzeczywistego układu fizycznego, zbudowanie modelu matematycznego oraz wstępna jego analiza metodami przybliżonymi. Drugi to przekształcenie intuicji fizycznych i wskazówek uzyskanych metodami przybliżonymi w ścisłe dowody matematyczne dotyczące przewidywań skonstruowanego modelu. Między osiągnięciem pierwszego i drugiego poziomu potrafi minąć sporo czasu, nawet pół wieku. (Na przykład wzór (17) Lee, Huang i Yang otrzymali już w 1957, a ściśle uzasadnili go Lieb, Seiringer i Solovej dopiero w 2004.)

Zrozumienie magnetyzmu izolatorów na gruncie odpowiednich modeli: Isinga i Heisenberga zarówno klasycznego, jak i kwantowego jest dziś, na obu wspomnianych poziomach, dobre. (Irytującym wyjątkiem pozostaje tylko ferromagnetyczna wersja kwantowego modelu Heisenberga – rozumiemy jego „działanie” od strony fizycznej, ale ścisłych dowodów przewidywań tego modelu wciąż nie udało się podać.) Jeśli chodzi o wędrowny ferromagnetyzm, to tu sytuacja jest gorsza: na gruncie modelu traktującego nośniki momentów magnetycznych jak gaz i modelu Hubbarda mamy niezłe rozeznanie w działających mechanizmach fizycznych, ale ścisłe dowody mate-

matyczne dotyczą tylko nielicznych i dość szczególnych sytuacji.

Nie próbowaliśmy tu przedstawić obrazu kompletnego. Omówiliśmy aspekty ferromagnetyzmu najbardziej (naszym zdaniem) istotne, ale wiele zagadnień (i modeli) zostawiliśmy na boku. I tak, pominęliśmy model t - J , będący granicznym przypadkiem modelu Hubbarda w sytuacji, gdy $U/t \gg 1$. Model t - J jest nieco łatwiejszy do analizy (choć dalej trudny) niż model wyjściowy; stosuje się go m.in., by zrozumieć mechanizm niszczenia uporządkowania antyferromagnetycznego, gdy wypełnienie coraz mocniej odbiega od połowicznego (ang. *half-filling*). (Taka sytuacja ma miejsce m.in. w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych przy zwiększaniu domieszkowania.) Nie omówiliśmy charakteru wzbudzeń w modelach Heisenberga i Hubbarda (m.in. jest on istotnie różny w przypadkach: ferro- i antyferromagnetycznym), które są mierzalne i fundamentalne dla wyjaśniania eksperymentów, ale trudniej poddają się ścisłej analizie [41]. Poczyniliśmy jedynie krótką wzmiankę na temat modeli wieloorbitalnych i ich zastosowań do opisu mnogości konkretnych substancji, fizyka których jest niezmiernie interesująca.

Spróbujmy jeszcze przedstawić (zawsze ryzykowne) prognozy: zapewne odnotujemy w badaniach magnetyzmu postęp, gdy idzie o wielką rodzinę modeli wielopasmowych Hubbarda i pokrewnych im modeli Andersona. Nastąpi dalszy rozwój modelowania zachowań konkretnych układów eksperymentalnych, wspomagany rachunkami wykorzystującymi dynamiczną teorię pola średniego oraz teorię funkcjonału gęstości [50]. Na szerszą skalę będą też zapewne stosowane techniki kwantowej teorii pola i funkcjonalnej grupy renormalizacji wspomagane, oczywiście, rozwijającymi się (i sprzętowo i algorytmowo) metodami numerycznymi.

A co z wykorzystaniem zjawisk magnetycznych? Tu też na pewno będzie postęp. Istnieje wielkie zapotrzebowanie na silne magnesy trwałe (do budowy silników elektrycznych i prądnic oraz wspomnianych we wstępie pojazdów na poduszce magnetycznej). Najsilniejsze stosowane obecnie magnesy zawierają metale ziem rzadkich które, jak sama ich nazwa wskazuje, nie są pierwiastkami najbardziej rozpowszechnionymi. Czy uda się skonstruować magnesy ich niezawierające, a porównywalne pod względem natężenia wytwarzanego przez nie pola magnetycznego? Nie wiadomo, ale próbować warto.

Warto też kontynuować badania nad *magnesami molekularnymi* oraz *półprzewodnikami magnetycznymi*, mogącymi zrewolucjonizować elektronikę. Mamy w Polsce

osiągnięcia na tym ostatnim polu, związane zwłaszcza z działalnością naukową Tomasza Dietla [51].

Jednego można być pewnym: W zakresie badania magnetyzmu „będzie się działo”.

Literatura

- [1] D. C. Mattis: *Theory of magnetism made simple*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 2006.
- [2] Yu-Quing Yang. In: *Proceedings of 3-rd International Conference on Physics of Magnetic Materials*, Szczyrk-Biła 1986. Eds.: W. Gorzkowski, H. Lachowicz, H. Szymczak, World Scientific, Singapore-New Jersey- London-Hong Kong 1987.
- [3] P. Curie: *Ann. Phys. Chim* 5 (7), 289 (1895); *Œuvres*, Paris 1908.
- [4] P. Weiss: *J. Physique* 6 (4), 661 (1907).
- [5] P. Chankowski: *Postępy Fizyki* 74 (3), 5 (2023); 74 (4), 5 (2023); 75 (1), 2 (2024).
- [6] E. Ising: *Z. Phys.* 31, 253 (1925).
- [7] R. E. Peierls: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 32, 477 (1936).
- [8] R. B. Griffiths: *Phys. Rev.* 136 A437 (1964).
- [9] L. Onsager: *Phys. Rev.* 65, 117 (1944).
- [10] J. Frenkel: *Z. Phys.* 49, 31 (1928); W. Heisenberg: *Z. Phys.* 49, 619 (1928).
- [11] F. Bloch: *Z. Phys.* 57, 545 (1929).
- [12] L. Néel, *Ann. Physique* 17, 64 (1932); F. Bitter, *Phys. Rev.* 54, 79 (1937); J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 9, 85 (1941).
- [13] H. Bizette, C. Squire et B. Tsai: *Comptes Rendus Acad. Sci.* 207, 449 (1938); C. G. Schull, J. S. Smart: *Phys. Rev.* 76, 1256 (1949).
- [14] H. A. Bethe: *Z. Phys.* 71, 205 (1931).
- [15] N. D. Mermin and R. Wagner: *Phys. Rev. Lett.* 17, 1133 (1966); P. Hohenberg, *Phys. Rev.* 158, 383 (1967).
- [16] J. Fröhlich, B. Simon and T. Spencer: *Comm. Math. Phys.* 50, 79 (1976).
- [17] F. J. Dyson, E. H. Lieb, and B. Simon: *J. Stat. Phys.* 18, 335 (1978).
- [18] W. Lenz: *Z. Phys.* 56, 778 (1929); F. Bloch: *Z. Phys.* 61, 206 (1930).
- [19] E. Stoner, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 15, 1018 (1933); *Magnetism and Matter*, Methuen, London 1934.
- [20] K. Huang: *Mechanika statystyczna*, PWN 1978.
- [21] K. Huang, C.N. Yang: *Phys. Rev.* 105, 767 (1957); T. D. Lee, C. N. Yang: *Phys. Rev.* 105, 1119 (1957).
- [22] A. K. Wróblewski: *Historia fizyki*, PWN 2006.
- [23] A. A. Abrikosov, Gorkov, Dzialoshinski: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physic*, Dover Publication, New York 1975.
- [24] A. L. Fetter and J. D. Walecka: *Quantum Theory of Many Particle Systems*, McGraw Hill, New York, 1971.
- [25] S. Kanno: *Prog. Theor. Phys.* 44, 813 (1970).
- [26] P. H. Chankowski, J. Wojtkiewicz: *Phys. Rev. B* 104, 144425 (2021); P. H. Chankowski, J. Wojtkiewicz and R. Bakhshizada: *Acta Phys. Polon. B* 53, 9 A-4 (2022); P. H. Chankowski, J. Wojtkiewicz and S. Augustynowicz: *Phys. Rev. A* 107, 063311 (2023).
- [27] E. L. Giacomelli, Ch. Hainzl, P. T. Nam and R. Seiringer: arXiv 2409.17914 [math-ph].
- [28] J. Wojtkiewicz: *Postępy Fizyki* 73, z. 3, s. 2 (2022).
- [29] S. Pilati, G. Bertaina, S. Giorgini, and M. Troyer: *Phys. Rev. Lett.* 105, 030405 (2010); S. Pilati, I. Zintchenko, and M. Troyer: *Phys. Rev. Lett.* 112, 015301 (2014).
- [30] L. He: *Phys. Rev. A* 90, 053633 (2014); L. He and X.-G. Huang, Nonperturbative effects on the ferromagnetic transition in repulsive Fermi gases, *Phys. Rev. A* 85, 043624 (2012); J. Pera, J. Boronat and J. Casulleras: *SciPost Phys.* 17, 030 (2024)
- [31] G.-B. Jo, Y.-R. Lee and J.-H. Choi, C. A. Christensen, T. H. Kim, J. H. Thywissen, D. E. Pritchard, and W. Ketterle, *Science* 325, 1521 (2009); Y.-R. Lee, M.-S. Heo, J.-H. Choi, T. T. Wang, C. A. Christensen, T. M. Rvachov, and W. Ketterle, *Phys. Rev. A* 85, 063615 (2012); C. Sanner, E. J. Su, W. Huang, A. Keshet, J. Gillen and W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* 108, 240404 (2012).
- [32] E. H. Lieb, R. Seiringer and J. P. Solovej: *Phys. Rev. A* 71, 053605 (2005); M. Falconi, E.L. Giacomelli, C. Hainzl and M. Porta: *Ann. Inst. Henri Poincaré* 22, 2283 (2021).
- [33] Hubbard, J.: *Proc. Roy. Soc. London A* 276, 238 (1963); A 277, 237 (1964); A 281, 401 (1964).
- [34] Gutzwiller, M. C.: *Phys. Rev. Lett.* 10, 159 (1963); *Phys. Rev. A* 137, 1726 (1965).
- [35] Kanamori, J.: *Prog. Theor. Phys.* 30, 275 (1963).
- [36] Lieb, E. H. In: *Advances in dynamical systems and quantum physics*, Proc. of the May 1993 Conference in honour of G. F. Dell'Antonio World Scientific.
- [37] J. Wojtkiewicz: *Postępy Fizyki* 58, 66 (2007).
- [38] Nagaoka: *Phys. Rev.* 147, 392 (1966).
- [39] E. H. Lieb: *Phys. Rev. Lett.* 62, 1201 (1989)
- [40] A. Mielke: *J. Phys. A: Math. Gen.* 25, 4335 (1992).
- [41] H. Tasaki: *Physics and Mathematics of Quantum Many Body Systems*, Springer 2020.
- [42] E. H. Lieb and D. C. Mattis: *J. Math. Phys.* 3, 749 (1962).
- [43] D. Vollhardt, N. Blümer, K. Held and M. Kollar: in: *Proceedings of the Workshop on "Ground-State and Finite-Temperature Bandferromagnetism"*, Ber-

- lin/Wandlitz, 4-6 October 2000. Lecture Notes in Physics, Springer Verlag; cond-mat/0012203.
- [44] D. Vollhardt: *Physica B: Condensed Matter* **169**, 277 (1991).
- [45] G. Kotliar, D. Vollhardt: *Physics Today* **57**, 53 (2004).
- [46] A. Giuliani: *J. Math. Phys.* **48**, 023302 (2007).
- [47] J. Wojtkiewicz, P. Chankowski i W. Niedziółka (w przygotowaniu).
- [48] J. H. van Vleck: *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford 1932.
- [49] D. I. Khomskii: *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press 2014.
- [50] E. Pavarini, E. Koch, A. Lichtenstein, and D. Vollhardt (eds.) *DMFT: From Infinite Dimensions to Real Materials Modeling and Simulation* Vol. 8 Forschungszentrum Julich, 2018.
- [51] T. Dietl: *Nature Materials* **9**, 965 (2010); H. Kalita, M. Bhushan, L. R. Singh: *Materials Science and Engineering B* **288**, 116201 (2023).