

Полагая  $S$  равным полному спину атома, находим, что, как хорошо известно, собственное значение  $S_i \cdot S_i$  есть  $S(S + 1)$ , а оператор  $S_i^2$  может иметь собственные значения, отстоящие друг от друга на целое число в интервале от  $-S$  до  $S$ . Число  $S$  может быть либо целым, либо полужелым.

Можно видеть, что, подобно фононным операторам рождения и уничтожения,  $S_i^+$  и  $S_i^-$  не сохраняют нормировку. Для заданного полного спина  $S$  собственные состояния можно классифицировать по собственным значениям оператора  $S^z$ , обозначенным как  $S_z$ . Тогда если  $|S_z\rangle$  нормировано, то нормировочный интеграл для состояния  $S^+ |S_z\rangle$  есть

$$\langle S_z | S^- S^+ | S_z \rangle = \langle S_z | S^+ S^- | S_z \rangle - \langle S_z | 2S^z | S_z \rangle.$$

Рассмотрим теперь состояние с  $S_z = -S$ . Тогда

$$\langle S_z | S^+ S^- | S_z \rangle = 0,$$

так что

$$\langle S_z | S^- S^+ | S_z \rangle = 2S,$$

и состояние  $S^+ |S_z\rangle$  не нормировано, исключая только случай частиц со спином  $1/2$ , т. е. таких, как электрон.

После этого краткого введения в свойства спиновых операторов мы можем заняться феноменологическим рассмотрением обменного взаимодействия.

#### § 4. ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИЙ ОБМЕННЫЙ ГАМИЛЬТониАН

Начнем с описания зависящего от спинов взаимодействия между электронами, которое можно связать с введенным ранее обменным взаимодействием. Полученные при этом результаты и формализм, однако, оказываются непосредственно применимыми и для ионов, и для атомов. Мы постулируем, что зависящему от спина взаимодействию в гамильтониане соответствует следующее

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{i>j} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (5.19)$$

Такой гамильтониан называется *гейзенберговским обменным гамильтонианом* и суммирование в нем проводится по всем парам электронов. Коэффициенты  $J_{ij}$  называются обменными интегралами, и позднее мы выразим их через матричные элементы приближения Хартри — Фока.

Если два рассматриваемых состояния представляют собой состояния свободного атома, величина  $J$  имеет тенденцию быть положительной. Спины стремятся стать параллельными, как этого требует правило Хунда. Если взаимодействуют два состояния различных атомов, то величина  $J$  имеет тенденцию быть отрицательной. Это

соответствует тому факту, что в связывающих состояниях электроны имеют антипараллельные спины. В твердых телах знак  $J$  может быть любым.

Представляет интерес вычислить прежде всего среднее значение обменного гамильтониана (5.19) для одного слэтеровского детерминанта, как это делалось в предыдущих параграфах. Рассмотрим это среднее значение для двухэлектронного состояния с двумя спинами, направленными вверх, и для состояния, в котором один из спинов направлен вверх, а другой — вниз. Чтобы сделать это, обозначим спиновое состояние  $i$ -го электрона как  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i$  и заметим, что оператор  $S_i$  действует только на это состояние. Таким образом, используя соотношение (5.6), находим

$$\begin{aligned} S_i \cdot S_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j - \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j + \\ &+ \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j, \quad (5.20) \\ S_i \cdot S_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j - \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j. \end{aligned}$$

Мы видим, что  $x$ - и  $y$ -компоненты спина в скалярном произведении переворачивают оба спина и дают состояние, ортогональное исходному. Поэтому только  $z$ -компонента приводит к состоянию, дающему вклад в среднее значение:

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \middle| \mathcal{H}_{\text{ex}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right\rangle &= -\frac{1}{4} J_{ij}; \\ \left\langle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \middle| \mathcal{H}_{\text{ex}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right\rangle &= +\frac{1}{4} J_{ij}. \end{aligned}$$

Если бы мы захотели сопоставить эти матричные элементы с обменным взаимодействием приближения Хартри — Фока, мы должны были бы сопоставлять разность двух этих матричных элементов обменному интегралу  $\langle ij | V | ij \rangle$  и, кроме того, гейзенберговский гамильтониан дал бы добавку в прямое взаимодействие. Достаточно детальное определение обменных интегралов и дополнительного прямого взаимодействия дало бы возможность восстановить все матричные элементы многоэлектронной задачи. При этом мы, конечно, ничего не заработаем и не для этого используется гейзенберговский гамильтониан. Прежде всего обменное взаимодействие используется наиболее часто для описания взаимодействия между полными спинами различных атомов. При этом обменные интегралы выбираются в очень простом виде. Используемый обычно гейзенберговский гамильтониан выходит за рамки приближения Хартри — Фока

в других отношениях. В частности, здесь учитываются недиагональные матричные элементы. В этом проще всего убедиться, вернувшись к описанной выше задаче о двух электронах.

Из выписанных там состояний системы двух электронов только первое есть собственное состояние полного гамильтониана, включающего и гейзенберговское обменное слагаемое. Это следует из того факта, что оператор  $S_i \cdot S_j$ , действуя на второе состояние, приводит к состоянию с другим спином. Можно, однако, найти собственные состояния обменного оператора, если использовать соотношения (5.20) и искать его в виде линейной комбинации связываемых оператором  $\mathcal{H}_{ex}$  состояний. Мы получаем

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right], & \mathcal{H}_{ex} \psi_1 &= \frac{3}{4} J_{ij} \psi_1, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right] \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right] \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \mathcal{H}_{ex} \psi_n = -\frac{1}{4} J_{ij} \psi_n \quad \text{для } n = 2, 3, 4.$$

Это знакомые синглетное и триплетное состояния двух электронных спинов. Заметим, что приемлемы лишь ортогональные комбинации трех последних.

Сами собственные значения легче получить, если использовать векторные свойства операторов спинов

$$(S_i + S_j)^2 = S_i^2 + S_j^2 + 2S_i \cdot S_j,$$

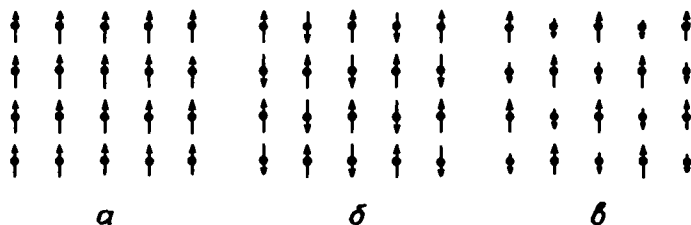
или

$$S_i \cdot S_j = \frac{1}{2} [(S_i + S_j)^2 - S_i^2 - S_j^2] = \frac{1}{2} S(S+1) - S_i(S_i+1),$$

где  $S$  — квантовое число, отвечающее полному спину и принимающее значение 1 или 0;  $S_i$  — квантовое число, отвечающее спину отдельного электрона, равному  $1/2$ . Отсюда немедленно следуют выписанные выше собственные значения. Соответствующие результаты в этом простом случае можно было бы получить и для электрон-электронного взаимодействия, хотя это и не столь просто.

Обратимся теперь к атомным спинам. Если представить себе решетку локализованных моментов, взаимодействующих друг с другом посредством гейзенберговских обменных сил, то можно сразу понять природу собственных состояний. Если обменные интегралы положительны, гамильтониан приводит к тому, что спины стремятся стать параллельными друг другу. Мы видели, что для двух электронов параллельная ориентация спинов отвечает собственному состоянию

гейзенберговского гамильтониана [см. (5.20)]. Поэтому мы можем схематически представить основное состояние системы с помощью его классического аналога, изображенного на фиг. 145, а. Оно,



Ф и г. 145. Состояния системы классических спинов со взаимодействием  

$$- \sum_{i>j} J_{ij} S_i \cdot S_j.$$

Они дают представление о соответствующих состояниях системы квантовых спинов с тем же взаимодействием. а — положительные значения  $J_{ij}$  (ферромагнетик); б — отрицательные значения  $J_{ij}$  (антиферромагнетик); в — отрицательные значения  $J_{ij}$ , причем противоположно направленные спины имеют отличающиеся магнитные моменты (ферримагнетик).

конечно же, соответствует ферромагнитному состоянию. Если каждый атом представлен только своим спином, мы можем также убедиться в том, что это состояние соответствует квантовомеханическому собственному состоянию системы электронов с взаимодействием, связывающим лишь состояния с тем же полным спином.

Мы можем сделать предположение о природе состояния и в случае, когда обменный интеграл отрицателен и связывает лишь ближайшие спины. Гейзенберговское обменное взаимодействие приводит здесь к тому, что изображено на фиг. 145, б и что обычно соответствует представлению об антиферромагнитном состоянии. Необходимо, однако, отметить, что такое состояние не есть собственное состояние гейзенберговского гамильтониана, что можно усмотреть из соотношений (5.20). Действие гейзенберговского обменного гамильтониана на такое состояние приводит к перевороту соседних спинов по отношению к постулированному исходному состоянию. Поэтому истинное антиферромагнитное состояние намного сложнее, однако и в нем соседние спины преимущественно антипараллельны, как и в классическом состоянии, представленном на фиг. 145, б. Антиферромагнетизм свойствен оксидам переходных металлов. Во многих таких случаях взаимодействие между моментами ионов переходных металлов описывают с помощью представлений о *суперобмене*. Это — непрямо обменное взаимодействие между ионами переходных металлов через промежуточные ионы кислорода. Спин иона переходного металла поляризует соседний кислород, который в свою очередь взаимодействует с соседним ионом переходного металла. Во многих подобных случаях спины двух подрешеток лучше описывать как *наклоненные друг относительно друга*, а не просто антипарал-

лельные. Другая ситуация возникает в ферритах, где также имеется антиферромагнитная конфигурация, но величины моментов двух подрешеток не совпадают. Это приводит к возникновению полного намагничивания. Такое состояние называют *ферримагнитным*, и оно изображено на фиг. 145, в.

Гейзенберговский обменный гамильтониан оказывается очень эффективным и дает очень удобный формализм для описания и истинного антиферромагнитного основного состояния, и спиновых волн, и многих процессов рассеяния, связанных с магнитными ионами. Для выяснения некоторых простых свойств, оказывается, можно заменить гейзенберговский гамильтониан *моделью Изинга* или использовать приближение молекулярного поля.

Состояние совокупности спинов можно определить, задав компоненту каждого спина вдоль любой из осей. В *модели Изинга* гейзенберговский гамильтониан заменяют на

$$- \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_z(i) S_z(j),$$

т. е. ограничиваются последними слагаемыми в соотношениях (5.20). Представленное на фиг. 145, б антиферромагнитное состояние есть собственное состояние в модели Изинга. Кроме того, она оказывается полезной при статистическом изучении магнетизма. Она, однако, представляет собой приближение по отношению к гейзенберговскому обменному гамильтониану.

## § 5. ПРИБЛИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ И ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД

Еще в 1907 г. Вейсс предложил одну из наиболее ранних теорий ферромагнетизма, которая носит название *приближение молекулярного поля*. В то время, конечно, она была сугубо феноменологической и предшествовала уяснению того факта, что спины выстраиваются параллельно благодаря обменному взаимодействию. Полезно, однако, посмотреть, каким образом это приближение вытекает из гейзенберговского обменного гамильтониана. Мы хотим выяснить, как ведет себя спин отдельного атома в результате взаимодействия со всеми остальными атомами. Это можно сделать приближенно, если так же, как в п. 2 § 4 гл. IV, выделить самосогласованное поле

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} &= - \sum_{i>j, j} J_{ij} S_i \cdot S_j \approx - \sum_k \left( \sum_{i>k} J_{ik} \langle S_i \rangle \cdot S_k + \sum_{j<k} J_{kj} S_k \cdot \langle S_j \rangle \right) = \\ &= - \sum_k S_k \cdot \left( \sum_i' J_{ik} \langle S_i \rangle \right), \end{aligned} \quad (5.21)$$

где  $\langle S_j \rangle$  — среднее значение спина  $S_j$ . В начальной форме гамильтониана стоит  $J_{ij}$  при  $i > j$ . В конечной мы положили  $J_{ij} = J_{ji}$