

berg, 1926) и молекулы водорода В. Гайтлером и Ф. Лондоном (W. Heitler, F. W. London, 1927). Расчёт для этих систем проводился при полном пренебрежении магнитными (спин-спиновыми, спин-орбитальными и орбит-орбитальными) взаимодействиями. Тем не менее оказывается, что энергия системы резко зависит от её магн. состояния. В двухэлектронной спиновой системе для s -состояний, в к-рых отсутствуют орбитальные магн. вклады, возможны два типа состояний: синглетное с нулевым результирующим спином $S = 0$ и триплетное с результирующим спином $S = 1$. Полуразность между энергиями этих состояний ${}^0\mathcal{E}$ и ${}^3\mathcal{E}$ и есть энергия O . в двухэлектронной системы, т. е.:

$$A = \frac{1}{2}({}^0\mathcal{E} - {}^3\mathcal{E}). \quad (1)$$

Из (1) видно, что при $A > 0$ имеем ${}^3\mathcal{E} < {}^0\mathcal{E}$, т. е. основным состоянием является триплетное намагниченное состояние со спином $S = 1$. Напротив, при $A < 0$ имеем ${}^0\mathcal{E} < {}^3\mathcal{E}$ и основным состоянием является немагнитный синглет. По П. Дираку (P. A. M. Dirac, 1926) и Дж. Ван Флеку (J. H. Van Vleck, 1932), энергию двухэлектронной системы можно записать в виде

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}({}^0\mathcal{E} + {}^3\mathcal{E}) - \frac{1}{2}\kappa({}^0\mathcal{E} - {}^3\mathcal{E}), \quad \kappa = \pm 1; \quad (2)$$

при $\kappa = -1$ $\mathcal{E} = {}^0\mathcal{E}$, а при $\kappa = +1$ $\mathcal{E} = {}^3\mathcal{E}$. Из квантовой механики известно, что квадрат оператора вектора суммарного спина двухэлектронной системы $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$, в единицах \hbar^2 , равен $S^2 = 3/2 + 2s_1s_2 = S(S+1)$. Здесь s_1 (s_2) спиновые моменты одного электрона, со спиновым квантовым числом $s = 1/2$, поэтому $s_1^2 = s_2^2 = s(s+1) = 3/4$. Оператор $(1/2 + 2s_1s_2)$ имеет собств. значения $S(S+1) - 1$, совпадающие с возможными значениями параметра κ из (2) при $S = 0$ и $S = 1$. Поэтому оператор энергии (2) можно записать как:

$$\mathcal{H} = \mathcal{E}_0 - 2As_1s_2, \quad (3)$$

где \mathcal{H} имеет требуемые собств. ф-ции по отношению к спину и точные собств. значения энергии. Здесь $\mathcal{E}_0 = \frac{1}{4}({}^0\mathcal{E} + {}^3\mathcal{E})$ — ср. энергия всех 4 спиновых состояний (синглетного с $S = 0$ и трёх триплетных с $S = 1$ и $S_z = 0, +1, -1$) с учётом их статистич. весов. Вычисление обменного параметра A требует знания волновых ф-ций задачи. Из (3) мы только знаем, что при $A > 0$ основное состояние триплетное (магнитное), а при $A < 0$ оно синглетное (немагнитное). Дирак и Ван Флек обобщили гамильтониан (3) на случай кристалла. Приближённая ф-ла обобщённого гамильтониана имеет вид

$$\mathcal{H}_{об} = \mathcal{E}_0 - 2 \sum_{i < k} A_{ik} s_i s_k. \quad (4)$$

Здесь s_i — операторы векторов спинов отд. электронов со спиновым квантовым числом $1/2$. Возможны и др. гамильтонианы обмена для более сложных типов связи. Обычно ф-лу (4) применяют к случаям, когда под векторами s_i подразумевают полные спины незаполненных d - или f -слоёв электронной оболочки атомов $S_\alpha = \sum_i s_i$:

$$\mathcal{H}_{об} = \mathcal{E}_0 - 2 \sum_{\alpha < \beta} A_{\alpha\beta} S_\alpha S_\beta, \quad (5)$$

где α и β — номера узлов решётки. Законность перехода от (4) к (5) не столь очевидна и требует спец. исследования. Если считать, что обменный параметр заметно отличен от нуля только для узлов α и β — ближайших соседей в решётке, то, вводя обозначение $A = A_{\alpha\beta}$, будем иметь вместо (5)

$$\mathcal{H}_{об} = \mathcal{E}_0 - 2A \sum_{\alpha < \beta} S_\alpha S_\beta, \quad (6)$$

где сумма берётся только по парам ближайших соседей.

Для квадрата суммарного спина всего кристалла снова, как и для двухэлектронной системы, имеем

$$\left(\sum_{\alpha=1}^N S_\alpha \right)^2 = \sum_{\alpha=1}^N S_\alpha^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} S_\alpha S_\beta = NS(S+1) + \sum_{\alpha \neq \beta} S_\alpha S_\beta = S'(S'+1), \quad (7)$$

где S' — спиновое квантовое число всей системы N атомов. Число членов в двойной сумме в (7) равно $N(N-1)$, поэтому среднее от её отд. члена даётся выражением

$$\langle S_\alpha S_\beta \rangle = \frac{S'(S'+1) - NS(S+1)}{N(N-1)}. \quad (8)$$

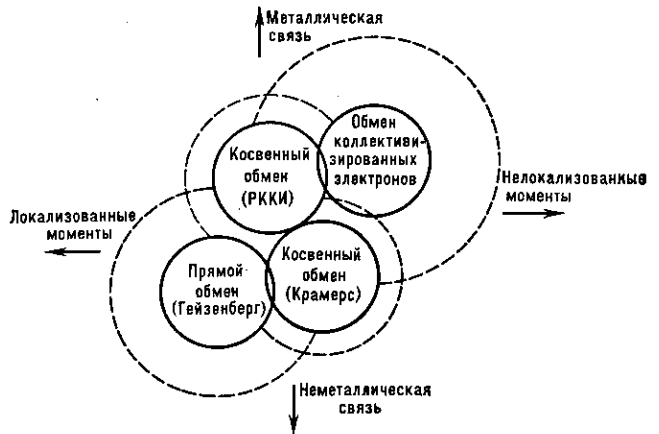
Число членов в сумме (6) равно $NZ/2$, где Z — число ближайших соседей узла решётки. Поэтому ср. значение $\mathcal{H}_{об}$ с точностью до аддитивной постоянной \mathcal{E}_0 равно

$$\langle \mathcal{H}_{об} \rangle \approx - \frac{ZA}{N-1} [S'(S'+1) - NS(S+1)].$$

Результирующий спин S отд. узла решётки — порядка единицы, а число S' — порядка доли всех узлов кристалла, участвующих в намагниченности, k -рая равна $m = Ny$ (здесь $y = I/N\mu_B$ — относительная намагниченность). Поэтому в ферромагнетиках с точностью до величин порядка N^{-1} имеем

$$\bar{\mathcal{E}}_{об} = \langle \mathcal{H}_{об} \rangle \approx - \frac{ZA}{N} m^2 = -NZAy^2. \quad (9)$$

Последнее эквивалентно выражению для энергии молекулярного поля в классич. феноменологич. теории ферромагнетизма Вейса (P. Weiss, 1907). Однако квантовая теория даёт физ. интерпретацию электростатич. происхождения обменного параметра A , что не могло быть получено в классич. теории (см. *Молекулярное поле*). Используя даже очень грубое приближение обменной проблемы (приближение энергетич. центров тяжести по Гейзенбергу), получаем критерий для магн. состояния твёрдого тела: $A > 0$ — это необходимое условие для возникновения ферромагнетизма, а $A < 0$ — для немагн. состояния (антиферромагнетизма или парамагнетизма). Этот критерий, естественно, не может носить характера достаточного условия в силу приближённости теории энергетич. центров тяжести для локализов. атомных спиновых моментов в кристалле. Большие трудности возникают до сих пор как при попытках уточнения вида



Схема, иллюстрирующая связь четырёх различных основных механизмов обмена в кристаллах с металлической (её преобладание указано вертикальной стрелкой, направленной вверх) и нематаллической (вертикальная стрелка, направленная вниз) связями для локализованных (горизонтальная стрелка, направленная влево) и нелокализованных (горизонтальная стрелка, направленная вправо) моментов. Каждый тип обмена представлен двумя концентрическими окружностями; из них внутренняя (сплошная линия) представляет основную область действия данного типа обмена, а внешняя (пунктирная линия) — возможную область (подчинённого) действия.