Наконец, существует еще один тип магнитоупорядоченных кристаллов — ферриты, которые состоят из нескольких магнитных подрешеток, магнитные моменты которых, в отличие от антиферромагнетиков, не компенсируются, так что феррит обладает спонтанным магнитным моментом. Ферритами являются, например, соединения переходных металлов типа комплексных солей $MnO \cdot Fe_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ и др.

Магнитная упорядоченность ферро- и антиферромагнетиков возникает благодаря корреляции между направлениями спинов электронов отдельных атомов этих тел, магнитный момент которых имеет в основном спиновую природу. Эта корреляция обусловлена в свою очередь взаимосвязью между пространственной симметрией волновой функции и величиной суммарного спина системы электронов. Такая взаимосвязь, являющаяся следствием принципа неразличимости одинаковых частиц, приводит к зависимости энергии системы от величины ее полного спина, так как волновым функциям, обладающим различной пространственной симметрией, соответствуют, вообще говоря, различные значения энергии системы.

Существенно, что при этом гамильтониан системы может не содержать членов, описывающих магнитные, т. е. релятивистские, взаимодействия электронов, так что речь идет о чисто квантовом эффекте, связанном с тем, что электроны подчиняются статистике Ферми — Дирака. Этот эффект называют обменным эффектом, а о зависимости энергии системы от величины ее полного спина (т. е. о зависимости энергии от свойств симметрии волновой функции) обычно говорят, что она обусловлена обменным взаимодействием.

2. Молекула водорода. Разъясним характер обменного взаимодействия на простейшем примере молекулы водорода, два электрона которой электростатически взаимодействуют между собой и с обоими протонами молекулы [1].

Гамильтониан системы электронов при закрепленных на заданном расстоянии ядрах имеет, очевидно, вид

$$\mathscr{H} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + e^2\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}}\right),$$

где $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$ — операторы импульсов электронов, m и e — их масса и заряд и, наконец, $r_{\alpha\beta}$ — расстояние между частицами α и β (1, 2 — индексы электронов, a, b — индексы ядер, $r = r_{ab}$). Так как $\mathscr{H}$ не содержит членов, описывающих магнитное взаимодействие электронов, то волновую функцию

системы электронов ψ можно представить в виде произведения пространственной $\varphi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ и спиновой $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ волновых функций;

$$\psi(\boldsymbol{r}_1\sigma_1, \boldsymbol{r}_2\sigma_2) = \varphi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

(σ_1, σ_2 — проекции спинов электронов на некоторую ось).

Функция ψ должна быть, согласно принципу Паули, антисимметричной относительно одновременной перестановки координат и спиновых переменных электронов. Это значит, очевидно, что симметричной спиновой функции соответствует антисимметричная пространственная функция и, наоборот, антисимметричной спиновой функции соответствует симметричная пространственная функция. Функция χ будет симметричной, если суммарный спин S обоих электронов равен единице, $S = 1$, и антисимметричной, если $S = 0$. Поэтому пространственная волновая функция будет антисимметричной при $S = 1$ и симметричной при $S = 0$. Мы будем обозначать эти функции соответственно через φ_a и φ_s.

Предполагая, что взаимодействие между атомами является слабым и что оба они находятся в основном состоянии, можно приближенно построить функции $\varphi_s(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ и $\varphi_a(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ с помощью волновых функций электрона, движущегося в кулоновском поле каждого из ядер:

$$\varphi_s(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\gamma^2)}}\{\varphi(\boldsymbol{r}_{a1})\varphi(\boldsymbol{r}_{b2}) + \varphi(\boldsymbol{r}_{a2})\varphi(\boldsymbol{r}_{b1})\}, \quad S = 0,$$

$$\varphi_a(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-\gamma^2)}}\{\varphi(\boldsymbol{r}_{a1})\varphi(\boldsymbol{r}_{b2}) - \varphi(\boldsymbol{r}_{a2})\varphi(\boldsymbol{r}_{b1})\}, \quad S = 1,$$

где $\varphi(\boldsymbol{r}_{al})$ — нормированная волновая функция атома водорода, «состоящего» из i-го электрона ($i = 1, 2$) и α-го ядра ($\alpha = a, b$) и

$$\gamma = \int \varphi(\boldsymbol{r}_{a1})\varphi(\boldsymbol{r}_{b1})\, d\boldsymbol{r}_1.$$

Значения энергии молекулы в состояниях с $S = 1$ и $S = 0$ связаны с функциями φ_a и φ_s соотношениями

$$E_{\uparrow\uparrow}(r) = \int \varphi_a(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\mathscr{H}\varphi_a(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2,$$

$$E_{\uparrow\downarrow}(r) = \int \varphi_s(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\mathscr{H}\varphi_s(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2$$

(в интегралах опущен знак комплексного сопряжения, так как φ_a и φ_s являются вещественными функциями в силу

предположения о том, что атомы находятся в основном состоянии). Подставляя сюда приведенные выше выражения для φ_a и φ_s, найдем

$$E_{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{A(r) - B(r)}{\sqrt{1-\gamma^2}}, \quad E_{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{A(r) + B(r)}{\sqrt{1+\gamma^2}},$$

где

$$A(r) = \int U\varphi^2(\boldsymbol{r}_{a1})\,\varphi^2(\boldsymbol{r}_{b2})\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2,$$

$$B(r) = \int U\varphi(\boldsymbol{r}_{a1})\,\varphi(\boldsymbol{r}_{b1})\,\varphi(\boldsymbol{r}_{a2})\,\varphi(\boldsymbol{r}_{b2})\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2$$

и

$$U = e^2\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}\right),$$

(в выражениях для $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$ отброшены не зависящие от r слагаемые, представляющие собой энергию двух атомов водорода, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга).

Величина $A(r)$ определяет, очевидно, электростатическую энергию взаимодействия обоих атомов в предположении, что каждый из электронов «жестко» связан с одним из ядер (электрон 1 с ядром a и электрон 2 с ядром b), а величина $B(r)$ — их обменную энергию. Последнее название связано с тем, что величина $B(r)$ представляет собой матричный элемент электростатической энергии взаимодействия электронов U между состоянием, в котором электрон 1 «принадлежит» ядру a и электрон 2 — ядру b, и состоянием, в котором электрон 1 «принадлежит» ядру b и электрон 2 — ядру a.

Обменная энергия отличается важной особенностью: она быстро (экспоненциально) уменьшается с увеличением расстояния между ядрами, в отличие от медленно спадающей энергии их кулоновского взаимодействия. Это объясняется тем, что в $B(r)$ входят произведения волновых функций электронов, «привязанных» к разным ядрам, $\varphi(\boldsymbol{r}_{a1})\varphi(\boldsymbol{r}_{b1})$ и $\varphi(\boldsymbol{r}_{a2})\varphi(\boldsymbol{r}_{b2})$. Поэтому $B(r)$ зависит от того, в какой мере «перекрываются» волновые функции $\varphi(\boldsymbol{r}_{ai})$ и $\varphi(\boldsymbol{r}_{bi})$, а это «перекрытие» экспоненциально уменьшается с ростом r. На этом основании можно сказать, что обменное взаимодействие является короткодействующим.

Качественно ход изменения величин $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$ с ростом r, т. е. расстояния между ядрами, изображен на рис. 1. Мы видим, что два невозбужденных атома водорода

могут образовывать молекулу водорода (которой соответствует кривая $E_{\uparrow\downarrow}(r)$ с минимумом) только при антипараллельной ориентации спинов обоих электронов.

Этот пример наглядно показывает, что чисто квантовый эффект обмена электронов приводит к эффективному взаимодействию между атомами, существенно зависящему от суммарного спина атомов, хотя спиновые переменные и не входят явно в исходный, «микроскопический» гамильтониан совокупности атомов, учитывающий только электростатические взаимодействия.

Обменное взаимодействие, лежащее, как показывает рассмотренный пример, в основе гомеополярной химической связи *), объясняет также природу ферро- и антиферромагнетизма.

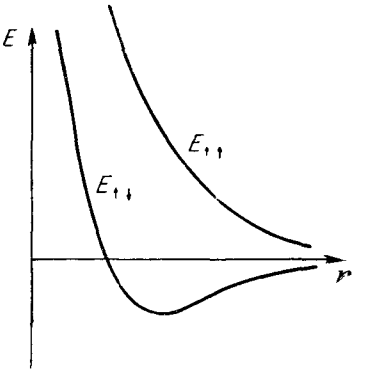


Рис. 1.

В отличие от молекулы водорода, для которой обменная энергия отрицательна ($B(r)<0$), благодаря чему состояние с суммарным спином $S=0$ оказывается обладающим меньшей энергией, чем состояние со спином $S=1$, в ферромагнетиках состоянию с большим спином соответствует меньшая энергия, так что в основном состоянии ферромагнетика спины всех атомов имеют параллельную ориентацию **).

Для того чтобы математически описать обменное взаимодействие, введем в рассмотрение оператор

$$\mathscr{H} = -J(r)\,\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2 + E(r),$$

где $\boldsymbol{s}_1$, $\boldsymbol{s}_2$ — операторы спинов электронов и $J(r)$, $E(r)$ — некоторые функции от r, которые мы подберем таким образом, чтобы собственные значения оператора $\mathscr{H}$ (действующего в пространстве спиновых переменных) совпадали со значениями энергии $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$.

---

*) Квантово-механическое объяснение химической связи было дано Гейтлером и Лондоном [1].

**) Это объяснение природы ферромагнетизма принадлежит Гайзенбергу [2], Френкелю [3] и Дорфману [4].

Так как

$$\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2 = \frac{1}{2}(\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2)^2 - \frac{1}{2}(\boldsymbol{s}_1^2+\boldsymbol{s}_2^2) = \frac{1}{2}S(S+1) - \frac{3}{4},$$

то собственные значения оператора $\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2$ равны: $-\frac{3}{4}$ при $S=0$ и $\frac{1}{4}$ при $S=1$. Поэтому собственные значения $\mathscr{H}$ будут совпадать с величинами $E_{\uparrow\uparrow}(r)$ и $E_{\uparrow\downarrow}(r)$, если положить

$$J(r) = E_{\uparrow\downarrow}(r) - E_{\uparrow\uparrow}(r),$$

$$E(r) = \frac{3}{4}E_{\uparrow\uparrow}(r) + \frac{1}{4}E_{\uparrow\downarrow}(r).$$

Величина $E(r)$ определяет, очевидно, среднее значение энергии атомов (параллельной ориентации спинов электронов соответствует статистический вес 3/4, а антипараллельной ориентации — статистический вес 1/4), а $J(r)$ — обменную энергию. Отвлекаясь от этой средней энергии, мы будем в дальнейшем рассматривать только первое слагаемое в выражении для $\mathscr{H}$, зависящее от спинов электронов. Его называют гамильтонианом обменного взаимодействия электронов и обозначают через $\mathscr{H}_e$ *)

$$\mathscr{H}_e = -J(r)\,\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2. \qquad (1.2.1)$$

Мы получили выражение для гамильтониана обменного взаимодействия, рассматривая конкретно молекулу водорода. Но к нему можно прийти и из более общих соображений, а именно исходя из требования инвариантности гамильтониана взаимодействия частиц относительно пространственных вращений.

Действительно, поставим вопрос о нахождении наиболее общего выражения для гамильтониана взаимодействия двух одинаковых частиц, предполагая, что он зависит только от координат и спинов частиц. Так как из операторов спинов частиц $\boldsymbol{s}_1$ и $\boldsymbol{s}_2$ и радиус-вектора $\boldsymbol{r}$, определяющего их относительное положение, можно построить только три независимых инварианта относительно преобразований пространственных вращений:

$$r^2,\ \boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2,\ (\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{r})(\boldsymbol{s}_2\boldsymbol{r}),$$

*) В таком виде гамильтониан обменного взаимодействия был впервые получен Дираком [5].

то искомый гамильтониан $\mathscr{H}$ может быть произвольной функцией этих инвариантов. Взамен $(\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{r})(\boldsymbol{s}_2\boldsymbol{r})$ удобнее ввести инвариант

$$s_{12} = 3(\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{n})(\boldsymbol{s}_2\boldsymbol{n}) - \boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2,$$

где $\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r}$, и записать поэтому $\mathscr{H}$ в виде

$$\mathscr{H} = f(r,\ \boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2,\ s_{12}),$$

где f — произвольная функция трех независимых переменных.

Если спин каждой из частиц равен $s = \frac{1}{2}$, то это выражение может быть значительно упрощено, благодаря следующему свойству спина $\frac{1}{2}$: любая целая положительная степень матриц $\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2$ и s_{12}, а также произведение таких степеней выражаются в виде линейной комбинации самих этих матриц и единичной матрицы. Это свойство является следствием известного соотношения для компонент спина $s = \frac{1}{2}$

$$s_k s_l = \frac{i}{2}\varepsilon_{klm}s_m + \frac{1}{4}\delta_{kl}.$$

Используя это соотношение, легко проверить, например, что

$$(\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2)^2 = \frac{3}{16} - \frac{1}{2}\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2,$$

$$s_{12}^2 = \frac{3}{8} + \frac{1}{2}\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2 - \frac{1}{2}s_{12}$$

$$s_{12}(\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2) = (\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2)s_{12} = \frac{1}{4}s_{12}.$$

Отсюда следует, что, разложив функцию f в ряд по степеням ее аргументов, можно привести гамильтониан $\mathscr{H}$ к виду

$$\mathscr{H} = U_1(r) + U_2(r)\,\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2 + U_3(r)\,s_{12}, \qquad (1.2.2)$$

где $U_1(r)$, $U_2(r)$ и $U_3(r)$ — некоторые функции от расстояния между частицами. Подчеркнем еще раз, что эта формула справедлива только в случае частиц, имеющих спин $s = \frac{1}{2}$.

С первыми двумя слагаемыми в выражении для $\mathscr{H}$ мы уже познакомились выше, при рассмотрении молекулы водорода. Что касается третьего слагаемого, то в случае двух электронов оно представляет собой энергию их магнитного взаимодействия, т. е. энергию взаимодействия магнитных моментов