

МЕТОД ОБМЕННОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПРИЛОЖЕНИИ К МАГНИТНОМУ УПОРЯДОЧЕНИЮ В ВТСП-МАТЕРИАЛАХ

Е. В. Орленко, Т. Ю. Латышевская*

*Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 14 октября 1997 г.

Унифицирован метод обменной теории возмущений для многоцентровых систем. Для случая обменного вырождения по полному спину системы приведено секулярное уравнение в более компактном и удобном для расчета виде, чем ранее полученные. На основе указанного формализма предложен алгоритм расчета параметра Гейзенберга для магнитных материалов. Для ВТСП-материалов ($\text{La}_{2-x}\text{MeCuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) рассчитаны характеристики антиферромагнитных переходов.

ВВЕДЕНИЕ

Микроскопическое описание магнетиков, как правило, представляет собой либо статистический анализ спиновых систем, проводимый на основе уравнения Гейзенберга, либо вычисление и анализ намагниченности и магнитной восприимчивости в одноэлектронных приближениях типа моделей Стонера [1] или Хаббарда [2]. Но, так или иначе, основным параметром, характеризующим спиновую систему, остается обменный интеграл, который в разных моделях выбирается по-разному; так, в моделях типа Хаббарда это — кулоновское обменное взаимодействие электронов, сильно локализованных по центрам, и потому вычисленное в представлении функций Ванье. Оценка параметра Гейзенберга в спиновых моделях осуществляется полуфеноменологически, путем сведения к простейшей двухцентровой задаче Гайтлера–Лондона [3]. Ясно, что межцентровое взаимодействие электронов внутренних оболочек ионов, которое и ответственно за спонтанную ориентацию спинов, носит куда более сложный характер, чем в перечисленных моделях. Во-первых, именно перекрытие атомных волновых функций внутренних электронов, принадлежащих разным центрам, обуславливает их спиновую корреляцию; таким образом, использование «обрезанного» базиса функций Ванье искусственно уменьшает вклад межцентрового обмена в энергию взаимодействия и тем самым практически нивелирует межцентровые корреляционные эффекты. Во-вторых, число «активных» электронов внутренних оболочек атомов, принимающих участие в межцентровом взаимодействии, для многих материалов превышает единицу, и поэтому волновая функция, описывающая хотя бы двухцентровую систему, уже является более чем двухчастичной, и ее координатная часть не сводится только к симметричному или антисимметричному виду, как в методе Гайтлера–Лондона. Использование слетеровского детерминанта, включающего в себя координатные и спиновые одноэлектронные состояния одновременно, не позволяет проанализировать получающееся в результате

* E-mail: quark@stu.neva.ru

взаимодействия спиновое состояние. Наконец, в-третьих, зачастую магнитная ориентация спинов вызвана не просто двухцентровым обменом, а суперобменом, в котором одновременно участвуют электроны трех и более центров [4, 5]. Константы такого взаимодействия аппроксимируются вариационным путем как комбинации парных интегралов [6], что, по существу, отбрасывает специфическую для многоцентрового взаимодействия неаддитивную часть.

Ситуация такова, что для хорошего описания спиновых систем требуется не только эффективное суммирование по состояниям возможных спиновых конфигураций (на эту тему имеется огромное количество красивых работ, в том числе выполненных с помощью метода ренормализации), но и разработка алгоритма, позволяющего последовательно вычислять основной параметр, фигурирующий в любой статистической схеме, — параметр Гейзенберга.

Открытие аномальных магнитных эффектов в высокотемпературных сверхпроводниках — яркое свидетельство необходимости указанного алгоритма, поскольку эти эффекты вызваны не столько структурной перестройкой в кристалле, сколько изменением характера самого обменного взаимодействия. Дело в том, что такие кристаллы как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, La_2CuO_4 и изоструктурные последнему материалы Rb_2MnF_6 и Rb_2CoF_4 в чистом или стехиометрическом состоянии являются антиферромагнитными диэлектриками с достаточно высокой температурой перехода. Легирование же, которое осуществляется либо заменой иона La^{2+} на атом металла с валентностью 2^+ (такой как Ca^{2+} , Ba^{2+} или Sr^{2+} , при этом получаются сплавы $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{CuO}_4$, $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_4$, $\text{Rb}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_4$), либо изменением концентрации кислорода ($\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$), приводит к сильному понижению температуры Нееля вплоть до разрушения самого антиферромагнитного состояния [7–9] и замены его слабофлуктуирующим трехмерным состоянием спиновой жидкости с преимущественно параллельной попарной ориентацией спинов.

Теоретический анализ поведения указанных систем дает противоречивые результаты. Так, согласно вычислениям, проведенным в рамках одноэлектронного зонного приближения, соединение La_2CuO_4 должно быть немагнитным металлом [10, 11]. В то же время модели электронной структуры, в которых исследуется гамильтониан Гейзенберга для дву- и трехцентровых систем в представлении собственных спиновых функций оператора $J(\hat{s}_1 + \hat{s}_2)\hat{s}_3$, позволяют получить вполне реалистичную фазовую диаграмму перехода системы из двумерного антиферромагнитного состояния в трехмерное состояние спиновой жидкости и далее в сверхпроводящее [12]. Однако в этих работах численное значение параметра J для различных спиновых конфигураций оценивается на основе анализа экспериментальных данных.

Вычисление параметра Гейзенберга в принципе может быть осуществлено последовательно, путем применения формул обменной теории возмущений, учитывающей эффекты межцентрового перекрытия волновых функций. Существует много формализмов этой теории, и по тому, как решаются в них основные проблемы построения алгоритма, они подробно классифицированы в монографии [13], где дан также анализ достоинств и недостатков каждого из них. Существуют две проблемы, которые должны быть разрешены при построении алгоритма обменной теории возмущений: первая — неортогональность базиса антисимметричных по межцентровым перестановкам волновых функций многоцентровой системы и связанная с этим так называемая «катастрофа переполнения»; вторая — несимметричность оператора возмущений и невозмущенной части гамильтониана по отношению к операции межцентровой перестановки электро-

нов. Иными словами, если $[H, A] = 0$, где $H = H^0 + V$ — полный гамильтониан системы, H^0 — невозмущенная часть, A — оператор антисимметризации, то $[H^0, A] \neq 0$ и $[V, A] \neq 0$. Волновая функция нулевого приближения, антисимметризованная по межцентровым перестановкам, не является собственной для оператора H^0 , а поправки, вычисленные по возмущению V , содержат нефизические вклады.

Все формализмы обменной теории возмущений разделяются на две группы [13]: первая — несимметричные по гамильтониану теории; вторая — подходы, позволяющие применять стандартную теорию возмущений Рэля–Шредингера благодаря построению специального симметричного гамильтониана нулевого приближения, для которого антисимметричные функции являлись бы собственными. В первой группе формализмов используется в качестве основного базис, несимметричный по межцентровым перестановкам функций нулевого приближения, являющихся собственными для несимметричного гамильтониана H^0 . Антисимметризация проводится *post factum* на каждом итерационном шаге, что вынуждает в конечном итоге прибегать к вариационной процедуре в рамках формализма теории возмущений, как, например, в [14]. Попытка модифицировать гамильтониан таким образом, что оператор возмущения становился бы симметричным, так называемая процедура Штернхаймера [15, 16], приводит к неэрмитовости полного гамильтониана, а фактически применимость ограничивается двухэлектронными системами.

Ко второй группе формализмов обменной теории возмущений можно отнести также работу [17], где используются специальные проекционные операторы, действие которых на антисимметричную функцию сводится к выборке слагаемого с определенной перестановкой. Поскольку явный вид этих операторов не был указан, то полагалось, что они делают гамильтониан неэрмитовым. В работе [18] продемонстрирована эффективность использования такой симметризации гамильтониана, где несмотря на «идеологическую» трудность, был построен формализм обменной теории возмущений в форме Рэля–Шредингера, на основе которого с хорошей точностью были вычислены спектральные характеристики системы водород–гелий. Лишь в работе [19] были получены в явном виде проекционные операторы, симметризирующие оператор возмущения и невозмущенный гамильтониан, и сохранена эрмитовость полного гамильтониана в том смысле, что собственные его значения являются действительными числами. Здесь же формализм обменной теории возмущений был расширен на случай наличия вырождения в системе по полному спину. Более подробное изложение формализма и широкий спектр приложений к расчету конкретных систем, включая спиновые, имеется в [5]. Но последовательность изложения работ [5, 19], к сожалению, не позволяет в явном виде проанализировать все фигурирующие в теории малые параметры, по которым происходит разложение в ряд, что затрудняет применение полученных формул. Поправки же к энергии в случае снятия вырождения по полному спину системы в [19] получены только при условии наличия другого вырождения — по орбитальному моменту.

В настоящей работе используется идея метода симметризации гамильтониана [17–19] и строится более компактный алгоритм обменной теории возмущений, позволяющий оценивать степень малости отбрасываемых в каждом итерационном шаге слагаемых, возникающих вследствие переполнения неортогонального базиса антисимметричных функций. Благодаря изменению условия нормировки антисимметричных функций все фигурирующие в формализме проекторы, в том числе и операторы типа Риччи, имеют более простой вид. Это обстоятельство позволяет получать решение секулярного уравнения при наличии в системе вырождения по полному спину в более общем

случае в приемлемом для вычисления виде. В качестве примера использования и возможностей разработанного формализма обменной теории возмущений с вырождением рассмотрены ВТСП-материалы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, для которых вычислен параметр Гейзенберга в стехиометрическом и легированном состояниях. Показано, что легирование указанных материалов приводит к сильному изменению величины и знака обменного и суперобменного интегралов. Это изменение и приводит в соответствии с моделями работ [12] к разрушению антиферромагнитного двумерного состояния и возникновению трехмерного ферромагнитного состояния спиновой жидкости.

1. ОБМЕННАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИИ

Система невзаимодействующих атомов в адиабатическом приближении может характеризоваться только электронной частью волновой функции, являющейся простым произведением атомных волновых функций. Координатная часть будет записываться так:

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \prod_{\alpha} \psi_{\alpha}(r_1, \dots, r_j), \tag{1.1}$$

где α — номер центра, или атома, $i \dots j$ — номера электронов, принадлежащих атому.

Гамильтониан, описывающий такую систему, включает в себя кинетическую энергию всех электронов, потенциальную энергию взаимодействия электронов со «своим» центром, а также взаимодействие электронов, принадлежащих одному центру, между собой.

Если гамильтониан не содержит в явном виде спиновых операторов, то

$$H^0 \Phi_n(r_1, \dots, r_N) = E_n^0 \Phi_n(r_1, \dots, r_N),$$

где $\{E_n^0\}$ — набор собственных значений энергии невзаимодействующей системы, а $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ — соответствующие этому спектру собственные функции.

Расстояния между центрами таковы, что волновые функции атомов могут существенно перекрываться. Тогда в соответствии с принципом Паули полная волновая функция даже невзаимодействующей системы должна быть антисимметризована. Чтобы впоследствии легко было отделить спиновую часть, оставляя только координатную, антисимметризацию полной волновой функции системы можно проводить с помощью схем Юнга [20]. Тогда координатная часть полной волновой функции невзаимодействующей системы запишется как

$$\Psi_n^0(r_1, \dots, r_N) = A \Phi_n(r_1, \dots, r_N), \tag{1.2}$$

где A — оператор антисимметризации, соответствующий только координатной части схемы Юнга, или, более подробно,

$$\Psi_n^0(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{f_n^P} \sum_p (-1)^{g_p} \Phi_n^p(r_1, \dots, r_N), \tag{1.3}$$

где p — номер перестановки, g_p — четность этой перестановки, P — полное число возможных межцентровых перестановок, $1/f_n^P$ — нормировочный множитель,

$\Phi_n^p(r_1, \dots, r_N)$ — волновая функция типа (1.1), содержащая соответствующую схеме Юнга перестановку p . Нормировочный множитель в (1.3) найдем из условия

$$\langle \Phi_n^0 | \Psi_n^0(r_1, \dots, r_N) \rangle = 1. \quad (1.4)$$

Тогда множитель

$$f_n^p = \sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} \langle \Phi_n^0 | \Phi_n^p \rangle, \quad (1.5)$$

который отличается в \sqrt{P} раз от такого же множителя в обычно используемой в обменной теории возмущений нормировке $\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = 1$.

Введем проекционный оператор Λ_n^π , который будет выделять из антисимметризованной функции типа (1.3) слагаемые с π -ой перестановкой:

$$\Lambda_n^\pi = |\Phi_n^\pi\rangle \langle \Phi_n^\pi|. \quad (1.6)$$

Тогда

$$\Lambda_n^\pi |\Psi_n^0\rangle = (-1)^\pi |\Phi_n^\pi\rangle.$$

Теперь можно записать гамильтониан системы в отсутствие возмущения в инвариантном по отношению к межцентровым перестановкам виде:

$$H_0 = \frac{1}{f_n^P} \sum_{p=0}^P H_p^0 \Lambda_n^p, \quad V = \frac{1}{f_n^P} \sum_{p=0}^P V_p \Lambda_n^p, \quad (1.7)$$

где H_p^0 и V_p — невозмущенный гамильтониан и возмущение, соответствующие p -ой межцентральной перестановке электронов.

Оператор возмущений, как и обычно, включает в себя взаимодействие ядер, взаимодействие электронов с «чужими» ядрами и взаимодействие электронов, принадлежащих разным центрам, между собой. Теперь антисимметричная волновая функция (1.3) нулевого приближения является собственной функцией инвариантного невозмущенного гамильтониана H_0 (1.7):

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0. \quad (1.8)$$

Гамильтониан взаимодействующей системы всегда инвариантен относительно перестановок электронов, так что решение уравнения Шредингера может быть антисимметричным относительно любых перестановок электронов:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.9)$$

Решая (1.9) методом последовательных приближений, будем искать поправки к энергии и волновой функции нулевого приближения, взятых из (1.8) по возмущению. Так, чтобы исходная волновая функция и ее поправки сохраняли правильную симметрию, будем использовать оператор возмущений и невозмущенную часть гамильтониана в виде (1.7), тогда вместо (1.9) запишем

$$(H^0 + V)\Psi_i = E_i \Psi_i, \quad (1.10)$$

где

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \dots, \quad E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + \dots$$

Сохраним для начала в (1.10) слагаемые нулевого и первого приближений, тогда с учетом (1.8) имеем

$$H^0 \Psi_i^{(1)} + V \Psi_i^{(0)} = E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)} + E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)}. \quad (1.11)$$

Наложим условие промежуточной нормировки:

$$\langle \Phi_i | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_i | \Psi_i^0 \rangle, \quad (1.12)$$

т. е.

$$\langle \Phi_i | \Psi_i - \Psi_i^0 \rangle = 0.$$

Это означает, что все поправки к волновой функции нулевого приближения лежат в подпространстве векторов состояний, ортогональных вектору $|\Psi_i^0\rangle$.

Введем проектор на подпространство векторов, параллельных вектору $|\Psi_i^0\rangle$:

$$P_i = |\Psi_i^0\rangle \langle \Phi_i|, \quad (1.13)$$

где

$$P_i |\Psi_i^0\rangle \equiv |\Psi_i^0\rangle.$$

Поскольку

$$\begin{aligned} P_i H^0 |\Psi_i^{(1)}\rangle &= \frac{|\Psi_i^0\rangle}{f_i^P} \sum_{p=0}^P \langle \Phi_i^0 | H_p^0 | \Phi_i^p \rangle \langle \Phi_i^p | \Psi_i^{(1)} \rangle = E_i^0 \frac{|\Psi_i^0\rangle}{f_i^P} \sum_{p=0}^P \langle \Phi_i^0 | \Phi_i^p \rangle \langle \Phi_i^p | \Psi_i^{(1)} \rangle = \\ &= E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \langle \Phi_i^0 | \Psi_i^{(1)} \rangle = E_i^0 P_i \Psi_i^{(1)}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

то после действия оператора (1.13) на (1.11) получим

$$\langle \Phi_i | V | \Psi_i^0 \rangle |\Psi_i^0\rangle = E_i^{(1)} |\Psi_i^0\rangle.$$

Откуда следует выражение для первой поправки к энергии:

$$E_i^{(1)} = \langle \Phi_i | V | \Psi_i^0 \rangle. \quad (1.15)$$

Введем теперь проектор на подпространство векторов, ортогональных $|\Psi_i^0\rangle$ в соответствии со свойством двойного векторного произведения:

$$O_i = 1 - P_i, \quad \text{где } O_i |\Psi_i^0\rangle \equiv 0, \quad (1.16)$$

или иначе

$$O_i |\Psi\rangle = \langle \Phi_i | \times |\Psi\rangle \times |\Psi_i^0\rangle, \quad (1.17)$$

т. е.

$$|\Psi\rangle = |\Psi_i^0\rangle\langle\Phi|\Psi\rangle + \langle\Phi_i|\times|\Psi\rangle\times|\Psi_i^0\rangle.$$

Из (1.13) и (1.17) хорошо видно, что антисимметричный базис волновых функций нулевого приближения является на самом деле только слабо неортогональным:

$$P_i|\Psi_n^{(0)}\rangle = |\Psi_i^0\rangle\langle\Phi_i^0|\Psi_n^0\rangle = |\Psi_i^0\rangle\frac{1}{f_i^P}\sum_{p=0}^P\langle\Phi_i^0|\Phi_n^p\rangle(-1)^{g_p} \approx 0. \quad (1.18)$$

так как $\langle\Phi_i^0|\Phi_n^0\rangle = 0$, а $\langle\Phi_i^0|\Phi_i^p\rangle \approx 0$, поскольку перекрытие функций основного и возбужденного состояний, принадлежащих разным центрам, является несущественным аналогично ситуации, имеющей место в теории дифракции для волновой оптики. Соответственно

$$\langle\Phi_i|\times|\Psi_n^0\rangle\times|\Psi_i^0\rangle \approx |\Psi_n^0\rangle. \quad (1.19)$$

Будем искать первую поправку к антисимметризованной функции нулевого приближения в соответствии с (1.12) в виде разложения:

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_n C_n \Psi_n^0, \quad (1.20)$$

где $n \neq i$. Подставив разложение (1.20) в (1.11) и подействовав на него оператором (1.16), получим

$$O_i V |\Psi_i^0\rangle = \sum_n C_n (E_i^0 - E_i^n) |\Psi_n^0\rangle, \quad (1.21)$$

где было учтено (1.18) и (1.19).

Воспользовавшись свойством полноты ортогонального базиса несимметричных функций нулевого приближения,

$$\sum_n |\Phi_n^p\rangle\langle\Phi_n^p| = 1,$$

левую часть выражения (1.21) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} \sum_{p=0}^P \sum_n |\Phi_n^p\rangle\langle\Phi_n^p| O_i V |\Psi_i^0\rangle &= \frac{1}{P} \sum_{p=0}^P \sum_n |\Phi_n^p\rangle (-1)^p \langle\Phi_n^0| O_i V |\Psi_i^0\rangle = \\ &= \frac{1}{P} \sum_n f_n^P |\Psi_n^0\rangle \langle\Phi_n^0| O_i V |\Psi_i^0\rangle. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Поскольку

$$\langle\Phi_i| O_i V |\Psi_i^0\rangle = \langle\Phi_i|(1 - |\Psi_i\rangle\langle\Phi_i| V |\Psi_i^0\rangle) \equiv 0,$$

из (1.22) должно быть выброшено нулевое слагаемое с $n = i$.

Окончательно, (1.21) перейдет в выражение

$$\frac{1}{P} \sum_n f_n^P |\Psi_n^0\rangle \langle \Phi_n^0 | O_i V | \Psi_i^0 \rangle = \sum_n C_n (E_i^0 - E_n^0) |\Psi_n^0\rangle, \quad (1.23)$$

откуда находим первую поправку к волновой функции:

$$\Psi_i^{(1)} = \frac{1}{P} \sum_n f_n^P \frac{\langle \Phi_n^0 | O_i V | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)} |\Psi_n^0\rangle. \quad (1.24)$$

Аналогичным путем находятся поправки более высоких порядков.

2. СЛУЧАЙ ВЫРОЖДЕНИЯ

Волновая функция нулевого приближения многоцентровой системы может быть антисимметризована с помощью различных схем Юнга, отличающихся друг от друга соответствием разному полному спину системы. Иначе говоря, в многоцентровой не взаимодействующей системе электронов существует вырождение по полному спину, которое снимается при учете обычного кулоновского межцентрового взаимодействия. Таким образом,

$$\begin{aligned} \Psi_{n\alpha}^0 &= A_\alpha \Phi_n^0, \\ H_\alpha^0 \Psi_{n\alpha}^0 &= E_n^0 \Psi_{n\alpha}^0, \quad H_\alpha^0 = \sum_{p=0}^P \frac{1}{f_n^\alpha} H_p^0 \Lambda_n^p, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где $\{\Psi_{n\alpha}^0\}$ — набор волновых функций, антисимметризованных с помощью различных схем Юнга α и соответствующих одному уровню энергии E_n^0 системы.

Волновую функцию взаимодействующей многоцентровой системы электронов будем искать в виде

$$\Psi_i = \sum_\beta C_\beta^0 \Psi_{\beta i}^0 + \varphi. \quad (2.2)$$

Подставляя (2.2) в полное уравнение Шредингера (1.9), запишем

$$H \sum_\beta C_\beta^0 \Psi_\beta^0 + H\varphi = (E_i^0 + \varepsilon) \sum_\beta C_\beta^0 \Psi_\beta^0 + (E_i^0 + \varepsilon)\varphi.$$

Поскольку полный гамильтониан инвариантен при любых перестановках, его можно внести под знак суммы по схеме Юнга:

$$\sum_\beta (H_\beta^0 + V_\beta) C_\beta^0 \Psi_\beta^0 + H\varphi = (E_i^0 + \varepsilon) \sum_\beta C_\beta^0 \Psi_\beta^0 + (E_i^0 + \varepsilon)\varphi. \quad (2.3)$$

Используя (2.1), перенесем в левую часть (2.3) все слагаемые, содержащие φ , а в правую — все остальные слагаемые. Тогда получим

$$H\varphi - (E_i + \varepsilon)\varphi = \sum_\beta (\varepsilon - V_\beta) C_\beta^0 \Psi_\beta^0. \quad (2.4)$$

Сохраним теперь в (2.4) слагаемые не выше первого порядка малости. Это означает, что в операторе полной энергии, действующем на φ , следует оставить только невозмущенную часть, симметризованную по произвольной схеме Юнга γ , а также отбросить слагаемое $\varepsilon\varphi$, тогда

$$(H_\gamma^0 - E_i^0)\varphi = \sum_{\beta} (\varepsilon - V_\beta) C_\beta^0 \Psi_\beta^0. \quad (2.5)$$

Решением однородного уравнения (2.5) для φ будет $\varphi = \Psi_\gamma^0$, но тогда, согласно теореме Фредгольма об альтернативе [21], неоднородная задача (2.5) имеет решение в том случае, когда вектор $\langle \Psi_\gamma^0 |$ ортогонален всей правой части:

$$\sum_{\beta} (\varepsilon \langle \Psi_\gamma^0 | \Psi_\beta^0 \rangle - \langle \Psi_\gamma^0 | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle) C_\beta^0 = 0. \quad (2.6)$$

Таким образом, имеем систему уравнений для определения коэффициентов C_β^0 правильной волновой функции нулевого приближения. Для разрешимости этой системы требуется выполнение условия

$$|\varepsilon \Delta_{\gamma\beta} - \langle \Psi_\gamma^0 | V | \Psi_\beta^0 \rangle| = 0. \quad (2.7)$$

Это есть секулярное уравнение для определения поправок к энергии. Если

$$\begin{aligned} \Delta_{\gamma\beta} &= \langle \Psi_\gamma^0 | \Psi_\beta^0 \rangle = \frac{1}{f_0^\gamma} \sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} \langle \Phi^{p\gamma} | \Psi_\beta^0 \rangle = \sum_{p=0}^P (-1)^{g_{p\gamma}} (-1)^{g_{p\beta}} \langle \Phi^0 | \Psi_\beta^0 \rangle = \\ &= \frac{1}{f_0^\gamma} \sum_{p=0}^P (-1)^{g_{p\gamma} + g_{p\beta}}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\gamma^0 | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle &= \frac{1}{f_0^\gamma} \sum_{p\gamma=0}^P (-1)^{g_{p\gamma}} \langle \Phi^{p\gamma} | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle = \frac{1}{f_0^\gamma} \sum_{p\gamma=0}^P (-1)^{g_{p\gamma} + g_{p\beta}} \langle \Phi^0 | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle = \\ &= \Delta_{\gamma\beta} \langle \Phi^0 | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle, \end{aligned}$$

то секулярное уравнение преобразуется:

$$\prod_{\beta=1} (\varepsilon - \langle \Phi^0 | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle) |\Delta_{\gamma\beta}| = 0. \quad (2.9)$$

Поправки ε к энергии имеют определенные значения, $\varepsilon = \langle \Phi^0 | V_\alpha | \Psi_\alpha^0 \rangle$, только при условии

$$|\Delta_{\alpha\beta}| \neq 0. \quad (2.10)$$

Тогда набор антисимметризованных по схемам Юнга функций нулевого приближения является правильным.

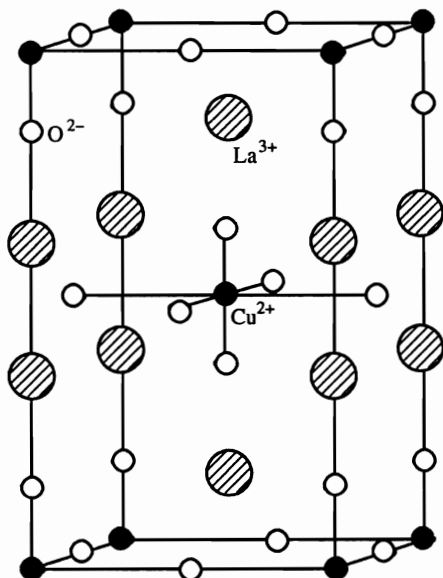


Рис. 1. Кристаллическая и магнитная структуры La₂CuO₄

3. ПАРАМЕТР ГЕЙЗЕНБЕРГА ДЛЯ ВТСП-МАТЕРИАЛОВ La_{2-x}Me_xCuO₄ И Ba₂Cu₃O_{6+x}

Кристаллическая структура соединения La₂CuO₄ в стехиометрическом состоянии показана на рис. 1. Идентичную решетку имеет кристалл диоксида меди, легированный, например, стронцием: La_{2-x}Sr_xCuO₄. Это — объемцентрированная тетрагональная структура, пространственная группа которой 14/*mmm*. Эксперименты на основе ЯМР и мюонной прецессии [22–24] показывают, что антиферромагнитное состояние реализуется в указанном материале вследствие взаимодействия ионов Cu²⁺, лежащих в одной плоскости, тогда как межплоскостное магнитное взаимодействие является малым. Магнитный формфактор иона Cu²⁺, измеренный в антиферромагнитном состоянии [25], соответствует 3*d*⁹-состоянию. Ион O²⁻, находящийся между взаимодействующими ионами меди, не оказывает влияния на это взаимодействие вследствие заполнения электронной оболочки.

Волновая функция электронов пары взаимодействующих ионов Cu²⁺ в нулевом приближении соответствует состояниям с полным спином *S* = 1 или *S* = 0, т.е. ее координатная часть будет соответственно антисимметричной или симметричной. Тогда из секулярного уравнения (2.9) для синглетного и триплетного состояний имеем

$$\epsilon_{sing, tr} = \frac{K \pm A}{1 \pm I^2},$$

где

$$\Psi_{s,a}(r_1, r_2) = \frac{1}{1 \pm I^2} [\psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2) + \psi_I(r_2)\psi_{II}(r_1)],$$

$$\Delta_{ss} = 2, \quad \Delta_{aa} = 2, \quad \Delta_{sa} = \Delta_{as} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} \neq 0,$$

$$\begin{aligned}
 K &= (\psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2)|V_1|\psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2)), \\
 A &= (\psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2)|V_2|\psi_I(r_2)\psi_{II}(r_1)), \\
 V_1 &= \frac{z^2 e^2}{|R_I - R_{II}|} - \frac{z e^2}{|r_1 - R_{II}|} - \frac{z e^2}{|r_2 - R_I|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}, \\
 V_2 &= \frac{z e^2}{|R_I - R_{II}|} - \frac{z e^2}{|r_1 - R_I|} - \frac{z e^2}{|r_2 - R_{II}|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|},
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

где $R_{I,II}$ — радиусы взаимодействующих ионов, z — заряды ионов, $r_{1,2}$ — радиус-векторы электронов, I — одноэлектронная обменная плотность.

Волновая функция электрона, принадлежащего иону Cu^{2+} , соответствует орбитали $3d_{x^2-y^2}^9$ и выбирается в водородоподобном виде:

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{15}{16\pi} \frac{2^7}{6!}} r^2 e^{-r} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi
 \tag{3.2}$$

(в боровских единицах). Тогда параметр Гейзенберга для постоянной решетки $R = 7.3346a_B$ равен

$$j = \varepsilon_{sing} - \varepsilon_{tr} = -0.1043278 \text{ эВ}.
 \tag{3.3}$$

В данном случае j — величина отрицательная, что соответствует антипараллельной ориентации спинов соседних узлов решетки как энергетически более выгодной конфигурации.

Аналогичные вычисления параметра j с использованием формул (3.1) и (3.2) для ионов Cu^{2+} , лежащих в соседних слоях ($R = 12.3818a_B$), дают значение

$$j = -9.673 \cdot 10^{-5} \text{ эВ},
 \tag{3.4}$$

что также соответствует антипараллельной ориентации спинов, но с очень малой константой связи.

Таким образом, предположения о малости антиферромагнитного взаимодействия между плоскостями, которые были сделаны в спиновых моделях типа [12, 13], вполне оправданы, и мы действительно имеем дело с двумерной антиферромагнитной системой.

Те же эксперименты [22–24] показывают, что в случае легирования, например стронцием ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), температура Нееля резко убывает пропорционально степени легирования x . Дело в том, что легирование двухзарядным ионом металла приводит к активизации иона кислорода O^{2-} , расположенного между ионами меди, который становится однозарядным, O^{1-} , и имеет неспаренный электрон. Теперь при рассмотрении взаимодействия двух ионов меди необходимо принять во внимание наличие еще одного электрона, принадлежащего иону O^{1-} , состояние которого, будучи сильно делокализованным, дает существенные перекрытия с электронными состояниями ионов Cu^{2+} .

Полная электронная функция цепочки ионов $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{1-}-\text{Cu}^{2+}$ (для краткости I–II–III) может быть антисимметризована тремя различными способами, соответствующими следующим конфигурациям спинов:

$$(\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow), \quad (\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow), \quad (\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow).$$

	Спиновая схема Юнга	Координатная схема Юнга									
α)	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td></tr> </table>	1	2	3	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>2</td></tr> <tr><td>3</td></tr> </table>	1	2	3			
1	2	3									
1											
2											
3											
β)	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>3</td><td></td></tr> </table>	1	2	3		<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>2</td><td></td></tr> </table>	1	3	2		(3.5)
1	2										
3											
1	3										
2											
γ)	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>2</td><td></td></tr> </table>	1	3	2		<table border="1" style="margin: auto;"> <tr><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>3</td><td></td></tr> </table>	1	2	3		
1	3										
2											
1	2										
3											

Соответствующие им схемы Юнга приведены ниже.

Электроны с номерами 1, 2, 3 исходно принадлежат ионам соответственно I, II, III. В этом случае координатные части волновых функций, соответствующих схемам Юнга γ, β и будут иметь вид

$$\begin{aligned}
 \Psi_{\alpha}^0(r_1, r_2, r_3) &= (1 - 2I_1^2 + 2I_2^2 I_1^2 - I_2^2)^{-1} \begin{vmatrix} \psi_I(r_1) & \psi_I(r_2) & \psi_I(r_3) \\ \psi_{II}(r_1) & \psi_{II}(r_2) & \psi_{II}(r_3) \\ \psi_{III}(r_1) & \psi_{III}(r_2) & \psi_{III}(r_3) \end{vmatrix}, \\
 \Psi_{\beta}^0(r_1, r_2, r_3) &= (1 - 2I_2^2 - I_1^2 - I_2 I_1^2)^{-1} \times \\
 &\quad \times \begin{vmatrix} \psi_I(r_1)\psi_{III}(r_3) + \psi_{III}(r_1)\psi_I(r_3) & \psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2) + \psi_{II}(r_2)\psi_I(r_1) \\ \psi_{III}(r_3) & \psi_{II}(r_2) \end{vmatrix}, \quad (3.6) \\
 \Psi_{\gamma}^0(r_1, r_2, r_3) &= (1 - I_2 I_1^2)^{-1} \times \\
 &\quad \times \begin{vmatrix} \psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2) + \psi_I(r_2)\psi_{II}(r_1) & \psi_I(r_1)\psi_{III}(r_3) + \psi_I(r_3)\psi_{III}(r_1) \\ \psi_{II}(r_2) & \psi_{III}(r_3) \end{vmatrix},
 \end{aligned}$$

где было учтено условие нормировки (1.4) и введены обозначения интегралов, соответствующих обменным плотностям:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int \psi_I^*(r)\psi_{II}(r)dr = \int \psi_{II}^*(r)\psi_{III}(r)dr, \\
 I_2 &= \int \psi_I^*(r)\psi_{III}(r)dr.
 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Несимметризованный оператор возмущений при исходном распределении нумерованных электронов по центрам имеет вид

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{z_1 z_2 e^2}{|R_I - R_{II}|} + \frac{z_1^2 e^2}{|R_I - R_{III}|} + \frac{z_1 z_2 e^2}{|R_{II} - R_{III}|} - \frac{z_2 e^2}{|r_1 - R_{II}|} - \frac{z_1 e^2}{|r_1 - R_{III}|} - \frac{z_1 e^2}{|r_2 - R_I|} - \\
 &\quad - \frac{z_1 e^2}{|r_2 - R_{III}|} - \frac{z_1 e^2}{|r_3 - R_I|} - \frac{z_2 e^2}{|r_3 - R_{II}|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} + \frac{e^2}{|r_2 - r_3|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_3|}. \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

Непосредственное вычисление параметра (2.8) дает следующие значения:

$$\Delta_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\gamma} = 0, \quad \Delta_{\beta\gamma} = \frac{2}{1 - I_2 I_1^2}, \quad \Delta_{\gamma\gamma} = \frac{4}{1 - I_2 I_1^2},$$

$$\Delta_{\alpha\alpha} = \frac{6}{1 - 2I_1^2(1 - I_2) - I_2^2}, \quad \Delta_{\beta\beta} = \frac{4}{1 - I_1^2 + I_2^2 - I_2 I_1^2}.$$

Определитель (2.10) имеет вид

$$\begin{vmatrix} \Delta_{\alpha\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{\beta\beta} & \Delta_{\beta\gamma} \\ 0 & \Delta_{\gamma\beta} & \Delta_{\gamma\gamma} \end{vmatrix} \neq 0, \quad (3.9)$$

таким образом, условие (2.10) выполнено. В этом случае в соответствии с (2.9) поправки к энергии будут иметь вид:

$$\varepsilon_1 = \langle \Phi^0(r_1 r_2 r_3) | \hat{V}_\alpha | \Psi_\alpha^0 \rangle, \quad \varepsilon_2 = \langle \Phi^0(r_1 r_2 r_3) | \hat{V}_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle, \quad \varepsilon_3 = \langle \Phi^0(r_1 r_2 r_3) | \hat{V}_\gamma | \Psi_\gamma^0 \rangle, \quad (3.10)$$

где

$$|\Phi^0(r_1 r_2 r_3)\rangle = |\psi_I(r_1)\psi_{II}(r_2)\psi_{III}(r_3)\rangle.$$

Надо отметить, что в отличие от двухцентрового случая во все выражения (3.10) существенный вклад вносят суперобменные трехцентровые интегралы следующего вида:

$$K_{I \rightarrow II, II \rightarrow III} = \iint \frac{\psi_I^*(\mathbf{r}_1)\psi_{II}^*(\mathbf{r}_2)\psi_{II}(\mathbf{r}_1)\psi_{III}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (3.11)$$

Именно такого типа интегралы и обеспечивают трехцентровую корреляцию спинов, поскольку могут входить в общие выражения для энергии (3.10) с различными знаками. Знаковая последовательность указанных суперобменных слагаемых определяется схемами Юнга, с помощью которых антисимметризована функция, входящая в выражение (3.10). Именно благодаря такому суперобменному взаимодействию в системе может устанавливаться дальний порядок без привлечения электронов проводимости, как в моделях типа Кондо или РККИ-взаимодействия.

Вычисление указанных матричных элементов для заданных параметров постоянной решетки $R = 3.88 \text{ \AA}$ с учетом суперобменных вкладов (см. Приложение) дает следующие значения:

$$\varepsilon_1(\uparrow\uparrow\uparrow) = -0.7628577 E_B, \quad \varepsilon_2(\uparrow\downarrow\downarrow) = -0.6705097 E_B, \quad \varepsilon_3(\uparrow\downarrow\uparrow) = -0.6391877 E_B. \quad (3.12)$$

В данном случае для ионов Cu^{2+} реализуется ферромагнитное ориентирование спинов с параметрами Гейзенберга

$$J = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \approx 0.092348 E_B = 2.51288 \text{ эВ}. \quad (3.13)$$

Сравнение с (3.3) дает отношение постоянных параметров:

$$J/|j| = 25. \quad (3.14)$$

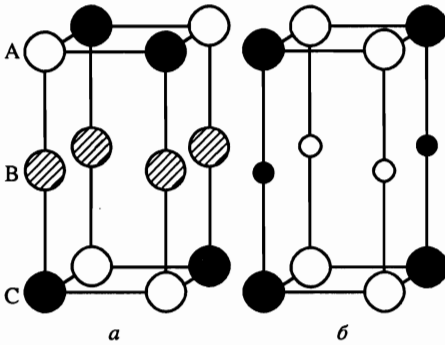


Рис. 2. а) Магнитная спиновая структура $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $x = 0$. Показаны только атомы меди. Кружки со штриховкой обозначают немагнитные ионы Cu^{1+} , черные и белые кружки — антипараллельные спины на местах Cu^{2+} , сплошные линии — парные связи с атомами кислорода. б) Второй тип спиновой структуры, наблюдаемой при больших x . Средний спин на месте слоя В составляет долю ϵ спина в слое CuO_2

Таким образом, легирование материала, активизирующее ионы кислорода O^{1-} , действительно может приводить к переориентации спинов электронов ионов Cu^{2+} и к появлению сильного ферромагнетизма. Поэтому, как указано в [25] на основе анализа экспериментальных фактов, сильная ферромагнитная связь в плоскости CuO_2 разрушает локальный антиферромагнитный порядок. В случае сильной локализации концентрация Φ -связей была бы равна x . По мере возрастания x увеличивается длина локализации l_0 каждой дырки, а это вызывает рост эффективной концентрации Φ -связей. Недавно было показано [25], что большая величина отношения $J/|j|$ уменьшает пороговые значения концентрации x , при которой исчезает антиферромагнетизм в легированном La_2CuO_4 даже при малых концентрациях [26].

Полученные экспериментальные результаты относительно другого диоксида меди, $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, свидетельствуют о поразительном сходстве указанных двух систем [4, 27]. Подрешетка в $YBa_2Cu_3O_6$ показана на рис. 2. В каждой химической ячейке имеются два слоя CuO_2 , обозначенных А и С. Атомы меди в слое В не имеют связей с кислородом. Измерения рентгеновского поглощения отчетливо показали, что в слое В валентность атомов меди равна $1+$ и, следовательно, они немагнитны.

Для представления спиновой структуры ионов Cu^{2+} в слоях А и С антипараллельные спины изображены белыми и черными кружками. Вычисление соответствующего параметра j проводится по формулам (3.1)–(3.3) для постоянной решетки $R = 7.225a_B = 3.822 \text{ \AA}$:

$$j_{AA} = \epsilon_{sing} - \epsilon_{tr} = -0.0935 \text{ эВ} \quad \text{внутри слоя,}$$

$$j_{AC} = \epsilon_{sing} - \epsilon_{tr} = -0.0713 \text{ эВ} \quad \text{между слоями А и С.}$$

Оценка этого же параметра, полученного экспериментально на основе анализа температуры Нееля, дает $j \approx 0.086 \text{ эВ}$. Измерения поглощения рентгеновских лучей показали, что добавление кислорода способствует обращению иона Cu^{1+} в Cu^{2+} . Теперь ион Cu^{2+} , находящийся в слое В, способствует разрушению антиферромагнитного упорядочения соседних ионов Cu^{2+} в слоях А и С.

Рассмотрим систему трех ионов Cu^{2+} , лежащих соответственно в слоях А, В и С. Тогда, пользуясь соотношениями (3.5)–(3.10), можно вычислить значения поправок к энергии, соответствующих указанной в схемах Юнга конфигурации спинов:

$$\epsilon_1(\uparrow\uparrow\uparrow) = -0.33847E_B, \quad \epsilon_2(\uparrow\downarrow\downarrow) = -0.33027E_B, \quad \epsilon_3(\uparrow\downarrow\uparrow) = -0.34666E_B.$$

Таким образом, наиболее вероятными будут состояния с ферромагнитным ориентированием спинов в слоях А и С, спин в слое В можно считать флуктуирующим, и

полное ферромагнитное состояние будет характеризоваться параметром Гейзенберга

$$J_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 8.2 \cdot 10^{-3} E_B = 0.2230 \text{ эВ},$$

а состояние с обращенным спином в слое В — параметром

$$J_2 = 16.4 \cdot 10^{-3} E_B = 0.446 \text{ эВ}.$$

Среднее значение магнитного момента, приходящегося на один магнитный атом, будет

$$m = \frac{3\mu_0 + \mu_0}{2 \cdot 3} = \frac{2}{3} \mu_0 = 0.6(6)\mu_0.$$

Эксперимент [28] дает точно такое же значение максимально упорядоченного момента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы развили формализм обменной теории возмущений с учетом вырождения по полному спину, дополнив его критериями применимости (1.18) и (2.10). На основе этого формализма была разработана схема расчета *ab initio* параметра Гейзенберга для ВТСП-материалов, позволяющая из первых принципов, не прибегая к численному моделированию, получать необходимые соотношения в законченном аналитическом виде. Численные оценки значений энергии при заданных параметрах решетки дают хорошее согласование с результатами экспериментов и феноменологических подходов. Так, например, для La_2CuO_4 эксперимент [29] дает следующие значения параметра Гейзенберга:

для антиферромагнитного взаимодействия ионов $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$, лежащих в одной плоскости, $|J_1| = 0.116$ эВ, между плоскостями — $|J_2| \approx 2 \cdot 10^{-6}$ эВ;

для ферромагнитного взаимодействия $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^--\text{Cu}^{2+}$ $|J_1| \approx 1$ эВ, тогда как наши значения соответствующих параметров $|J_1| = 0.104$ эВ, $|J_2| \approx 9 \cdot 10^{-5}$ эВ, $|J| \approx 2.5$ эВ.

Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ величина энергии Гейзенберга, оцененная на основе анализа температуры Нееля, составляет $|J| \approx 0.086$ эВ [24, 27], наши значения: $|J| \approx 0.0935$ эВ внутри слоя и $|J| \approx 0.07$ эВ между слоями.

Следует отметить, что в схеме конкретного расчета не принимаются во внимание следующие моменты.

1) Внутриатомное взаимодействие учитывается только косвенно, путем использования одноэлектронных состояний, параметры для которых взяты из таблиц Гомбаша и Шонди [30].

2) Не учитывалось влияние усредненного кристаллического поля на межцентровое взаимодействие d -электронов; последнее, однако, включает в себя взаимодействие с ближайшими ионами.

3) Не учитывалось влияние электронов проводимости на магнитные эффекты, обусловленные ориентацией спинов d -электронов.

4) Эффекты спин-орбитального взаимодействия также не принимались во внимание.

Между тем аналитические выражения для энергии трехцентровой цепочки атомов содержат (как основной) неаддитивный вклад трехцентрового взаимодействия (см. Приложение). Это слагаемые типа K_{1321} , K_{1232} , K_{2321} , K_{1323} , K_{2313} , K_{1231} , K_{2312} ,

K_{1332} . Подобные интегралы являются структурно-определяющими, поскольку зависят не только от межцентрового расстояния, но и от угла между отрезками, соединяющими эти центры. Именно они, как мы полагаем, ответственны за обменно-корреляционные эффекты в твердом теле, в том числе в спиновых системах.

В заключение мы благодарим В. В. Румянцева за внимательное отношение к этой работе и высказанные критические замечания, позволившие существенно улучшить стиль изложения данного материала. Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российской академии наук (стипендия РАН для молодых ученых) одного из соавторов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Свойство полноты неортогонального базиса антисимметричных функций

Состояния, антисимметризованные по межцентровым перестановкам частиц, являются неортогональными. Тем не менее они образуют полную систему состояний. Чтобы увидеть это, подействуем оператором $\sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Psi_n|$ на произвольную функцию, антисимметризованную по такой же схеме Юнга, что и состояния $|\Psi_n\rangle$:

$$\sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Psi_n|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{p=0}^P |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n^p|\Psi\rangle (-1)^{g_p} \frac{1}{f_n}, \tag{П1.1}$$

где

$$f_n = \sum_{p=0}^P \langle\Phi_n|\Phi_n^p\rangle (-1)^{g_p}.$$

Используя антисимметрию вектора $|\Psi\rangle$, можно записать

$$\sum_n \sum_{p=0}^P \frac{1}{f_n} |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n^p|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{p=0}^P \frac{1}{f_n} |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|\Psi\rangle (-1)^{g_p} = \sum_{p=0}^P \frac{1}{f_0} |\Psi\rangle = \frac{P}{f_0} |\Psi\rangle, \tag{П1.2}$$

где было использовано, что $f_n = f_0 = \sum_n \langle\Phi_0|\Phi_0^p\rangle (-1)^{g_p}$ и свойство полного ортогонального набора несимметричных функций $\sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n| = 1$.

Итак, мы получили равенство

$$\frac{f_0}{P} \sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Psi_n| = \sum_n |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|, \tag{П1.3}$$

а это и есть условие полноты системы. С помощью этого равенства можно разложить произвольное антисимметризованное состояние по таким же антисимметричным состояниям.

При получении условия полноты нами было использовано предположение о том, что $f_0/f_n \approx 1$. Оценим теперь степень малости отброшенных слагаемых. Легко показать, что указанное отношение имеет следующий вид:

$$\frac{f_0}{f_n} = 1 + \sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} [\langle\Phi_0|\Phi_0^p\rangle - \langle\Phi_n|\Phi_n^p\rangle] + O(I^{2P}), \tag{П1.4}$$

где

$$\text{Supr} \left(\sum_p^P (-1)^{g_p} [\langle \Phi_0 | \Phi_0^p \rangle - \langle \Phi_n | \Phi_n^p \rangle] \right) \approx \frac{N!}{g_P!(N-g_P)!} \frac{I_0 - I_n}{1 + I_0 + I_n},$$

I_0 и I_n — по-прежнему одноэлектронные обменные плотности основного и возбужденного состояний, N и g_P — соответственно полное число электронов и число электронов, участвующих в межцентровой перестановке.

Поскольку интегралы перекрытия в общем случае представляют собой произведение полинома $P(R/a_B)$ и экспоненты $\exp(-R/a_B)$, отброшенные слагаемые имеют вид

$$\text{Supr} \left[\frac{N!}{(N-g_P)!g_P!} P \left(\frac{R}{a_B} \right) \exp \left(-\frac{R}{a_B} \right) \right] = \text{const} < 1, \quad (\text{П1.5})$$

В принципе эта константа легко может быть учтена в выражении (П1.3).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Выражение для получения поправок к энергии

1. Энергии двухцентрового взаимодействия:

$$E_{sing} = \frac{e^2}{1+I^2} \left[\frac{z_1^2}{R} (1+I^2) + 2z_1 C_{11} - 2z_2 C_{12} + K_{1212} + K_{1221} \right], \quad (\text{П2.1})$$

$$E_{tr} = \frac{e^2}{1-I^2} \left[\frac{z_1^2}{R} (1-I^2) - 2z_1 C_{11} + 2z_2 C_{12} + K_{1212} - K_{1221} \right], \quad (\text{П2.2})$$

где введены следующие обозначения:

$$C_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \frac{d^3 r}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$$

— прямое или обменное взаимодействие электрона с «чужим» ядром, i и j — номера ядра,

$$K_{ijkl} = \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

— обменное взаимодействие двух электронов, распределенных между ядрами i, j, k, l ,

$$K_{ijij} = \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

— прямое кулоновское взаимодействие двух электронов, центрированных на разных ядрах i и j .

2. Энергия трехцентрового взаимодействия:

$$E_1 = \frac{1}{6} \Delta_{\alpha\alpha} (K_0 - K_{2-3} - K_{1-2} + K_{1-2,2-3} + K_{1-3,1-2} - K_{1-3}), \quad (\text{П2.3})$$

$$E_2 = \frac{1}{4} \Delta_{\beta\beta} (K_0 + K_{1-3} - K_{2-3} - K_{1-2,2-3}), \quad (\text{П2.4})$$

$$E_3 = \frac{1}{4} \Delta_{\gamma\gamma} (K_0 + K_{1-2} - K_{2-3} - K_{1-2,1-3}), \quad (\text{П2.5})$$

где

$$K_0 = \frac{z_1 z_2}{R} + \frac{z_1^2}{R} - z_2(B_{11} - B_{33}) - z_1(C_{11} - C_{22} + S_{22} + S_{33}), \quad (\text{П2.6})$$

$$K_{1-2} = \left(\frac{z_1^2}{R} + \frac{z_1 z_2}{R} \right) I_1^2 - (z_2 I_1 B_{21} + z_1 I_1 C_{21} + z_1 I_1 S_{12} + I_1 z_1 C_{12} + z_1 |I_1|^2 S_{33} + I_1^2 z_2 B_{33}) z_1 + K_{1221} + K_{2313} I_1 + K_{1323} I_1, \quad (\text{П2.7})$$

K_{2-3} получается из выражения (П2.7) циклической перестановкой индексов 1, 2, 3. Аналогично выражению для K_{1-3} имеем

$$K_{1-2,2-3} = \left(\frac{z_1^2}{R} + \frac{z_1 z_2}{R} \right) I_1^2 I_2 - (z_2 I_1 I_2 B_{23} + z_1 I_1 I_2 C_{32} + z_1 I_1^2 S_{13} + I_1^2 z_1 C_{13} + z_1 I_1 I_2 S_{21} + I_1 I_2 z_2 B_{21}) z_1 + K_{1231} I_1 + K_{2312} I_2 + K_{1332} I_1. \quad (\text{П2.8})$$

Здесь были использованы дополнительные к (П2.1) и (П2.2) интегралы

$$B_{ij} = \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3 r, \quad S_{ij} = \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} d^3 r.$$

Литература

1. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938).
2. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
3. W. Heitler and F. London, Z. Phys. **44**, 455 (1927).
4. J. M. Tranquada et al., Phys. Rev. B **38**, 2477 (1988).
5. А. В. Кулаков, Е. В. Орленко, А. А. Румянцев, *Квантовые обменные силы в конденсированных средах*, Наука, Москва (1989).
6. P. J. Hay, J. C. Thibeault, and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4884 (1975).
7. K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh et al., Sol. St. Comm. **64**, 753 (1987).
8. T. Freltoft, J. E. Fisher, G. Shirane et al., Phys. Rev. B **36**, 826 (1987).
9. D. C. Johnston, J. P. Stokes, D. P. Goshorn, and J. T. Lewandowski, Phys. Rev. B **36** 4007 (1987).
10. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
11. A. J. Freeman and J.-H. Xu, Phys. Rev. Lett. **58**, 1035 (1987).
12. A. Aharony, R. J. Birgeneau, A. Coniglio et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 1330 (1988); P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, Phys. Rev. Lett. **58**, 2790 (1987).
13. И. Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*, Наука, Москва (1982).
14. A. Van der Avoird, J. Chem. Phys. **47**, 3649 (1967).
15. R. M. Sternheimer, Phys. Rev. **96**, 951 (1954).
16. L. Jansen, Phys. Rev. **162**, 63 (1967).
17. A. V. Ritchie, Phys. Rev. **171**, 125 (1968).
18. А. А. Румянцев, ЖЭТФ **65**, 926 (1973).
19. Е. В. Орленко, А. А. Румянцев, ЖЭТФ **97**, 439 (1990).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).

21. Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике*, Наука, Москва (1984).
22. K. Kumagai, I. Watanabe, H. Aoke et al., *Physica B* **148**, 480 (1987).
23. T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai et al., *Physica B* **148**, 476 (1987).
24. Y. Budnic et al., *Europhys. Lett.* **5**, 647 (1988).
25. Р. Дж. Биржено, Дж. Ширан, в сб. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. Д. М. Гинзберга, Мир, Москва (1990), с. 163.
26. J. M. Tranquada, P. E. Cox, W. Kunnmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 156 (1988).
27. W. M. Li, J. M. Lynn, H. A. Mook et al., *Phys. Rev. B* **37**, 9844 (1988).
28. R. J. Birgeneau, J. Skayo, and G. Schirane, *Phys. Rev. B* **3**, 1736 (1971); R. J. Birgeneau, J. Als-Nielsen, and G. Schirane, *Phys. Rev. B* **16**, 280 (1977).
29. C. J. Peters, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner et al., *Phys. Rev. B* **37**, 9761 (1988).
30. P. Gombas and T. Szondy, *Solution of the Simple Self-Consistent Field for Atoms*, Acad. Kiodo, Budapest (1970).