第 54 卷 第 9 期 2005 年 9 月
1000-3290/2005/54(09)/4354-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.54, No.9, September, 2005

磁性物质交换 Hamiltonian 中两项的竞争

王永忠

(中国科学院金属研究所,沈阳 110016)

(2005 年 1 月 27 日收到)

对于一个 N 电子体系,正确的交换 Hamilton 应该由两项组成,为

$$H_{ex} = -2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j - 2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j,$$

而不是以往的铁磁学理论使用的 $H_{ex} = -2A\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$(其中 A 为 A_1 与 A_2 的代数和,$A_1>0$,$A_2<0$),以往的理论使用了一个不合理的交换 Hamiltonian 量.

$-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$ 与 $-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$ 在数学上是同类项,但是在物理上不是同类项,它们有不同的本征态和本征值.根据量子力学中的态叠加原理,这个电子系统的本征态矢为

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle + |A_2\|2\rangle),$$

其中 Dirac 符号 $|1\rangle$ 表示系统所有电子的自旋平行排列时的态(简称平行自旋态)矢量,$|2\rangle$ 表示系统所有电子或最近邻电子的自旋反平行排列时的态(简称反平行自旋态)矢量,H_{ex} 的本征值(即系统的交换能)为

$$E = -Nz(A_1-|A_2|) - \frac{2Nz|A_2|^2}{A_1+|A_2|} = -Nz(|A_2|-A_1) - \frac{2NzA_1^2}{A_1+|A_2|},$$

其中 z 为最近邻电子数.当 $A_2=0$ 时,$|X\rangle=|1\rangle$,$E=-A_1$,系统具有 Weiss 铁磁性.当 $A_1=0$ 时,$|X\rangle=|2\rangle$,$E=-|A_2|$,系统具有 Neel 反铁磁性.当 $A_1=|A_2|$(即 $A=0$)时,$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|2\rangle)$,$E=-A_1$,系统处于自旋玻璃(spin glass)态.当 $A_1>|A_2|$ 时,

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}[(A_1-|A_2|)|1\rangle + |A_2|(|1\rangle+|2\rangle)],$$

平行自旋态与自旋玻璃态共存.当 $A_1<|A_2|$ 时,

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}[(|A_2|-A_1)|2\rangle + A_1(|1\rangle+|2\rangle)],$$

反平行自旋态与自旋玻璃态共存.与原来理论中的 Weiss 铁磁态或 Neel 反铁磁态相比,平行自旋态与自旋玻璃态共存或反平行自旋态与自旋玻璃态共存使系统的交换能降低.自旋玻璃态中电子自旋之间取向的随机性或无序性是由交换 Hamiltonian 中 $-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i.\boldsymbol{s}_j$ 与 $-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$ 之间的竞争引起的,不是热运动引起的.

关键词:交换哈密顿量,铁磁态,反铁磁态,自旋玻璃态

PACC:7510,0365,7170G

1. 引 言

对于一个由 2 个电子组成的电子系统,其 Heisenberg 交换 Hamiltonian[1-3] 为

$$H(\text{Heisenberg}) = -2J_H\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2,$$

其中

$$J_H = \left\langle ab\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|ba\right\rangle - 2(S_{ab}+\Gamma_{ab})\langle b|V|a\rangle, \tag{1}$$

其中

$$\left\langle ab\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|ba\right\rangle \equiv \int\phi_a^*(r_1)\phi_b^*(r_2)\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)\phi_b(r_1)\phi_a(r_2)\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2,$$

$$S_{ab}=\langle\phi_a(r)|\phi_b(r)\rangle=\int\phi_a^*(r)\phi_b(r)\mathrm{d}^3r,$$

$$\Gamma_{ab}=\frac{\langle a|V|b\rangle}{\Delta E(a\to b)},$$

$$\langle b|V|a\rangle\equiv\int\phi_b^*(r)V(r)\phi_a(r)\mathrm{d}^3r,$$

$$V=\frac{Ze^2}{r_{1b}},$$

$\phi_a(r)$和 $\phi_b(r)$是原子轨道波函数.

由 N 个电子组成的电子系统,其 Heisenberg-Dirac 交换 Hamiltonian[2] 为

$$H_{\mathrm{H-D}}=-\sum_{l\neq m}\left(J_{lm}-\frac{2|V_{lm}|}{U}\right)\boldsymbol{s}_l\cdot\boldsymbol{s}_m,\qquad(2)$$

其中

$$J_{lm}=\langle\phi_l(r_1)\phi_m(r_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\phi_m(r_1)\phi_l(r_2)\rangle,$$

$$V_{lm}=\langle\phi_l|\frac{p^2}{2m}+V(r)|\phi_m\rangle,$$

$$U=U_{mn}^{jl}=\langle\phi_j(r_1)\phi_l(r_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\phi_m(r_1)\phi_n(r_2)\rangle.$$

这两个公式的括号中第 1 项是正的,导致两个电子的自旋平行排列;第 2 项是负的,导致两个电子的自旋反平行排列.根据到目前为止的铁磁学理论[1—3],电子自旋或原子磁矩的自发有序决定于正项与负项的代数和.这代数和为正,物质是铁磁性的,这代数和为负,物质是反铁磁性的.这意味着,这个理论的实质是只考虑了交换 Hamiltonian 量中绝对值大的那一项的作用(只是数值减小一些),没有考虑绝对值小的那一项的作用.而实际上,这两项的物理作用不同,其本征态是不同的.因此,只考虑交换 Hamiltonian 中两项的代数和是不合适的,这两项在数学上是同类项,但是在物理上不是同类项,是不可以合并的.文献[4]提出了一个唯象模型,从统计物理学的角度考虑了交换积分中绝对值小的那一项的物理作用,得到的结果能够解释以往的铁磁学理论所不能解释的实验结果.本文既考虑交换 Hamiltonian 量中绝对值大的项的作用,也考虑绝对值小的项的作用,根据量子力学中的态叠加原理[5],对以往的铁磁学理论加以修正.

2. 电子系统的交换 Hamiltonian 和量子态

本文使用交换 Hamiltonian

$$H_{\mathrm{ex}}=-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$$

研究电子系统的量子态和能量(A_1 和 A_2 分别表示(1)式或(2)式括号中的正项和负项),它由具有不同的本征态和本征值的两个交换 Hamiltonian 组成.在先前的铁磁学理论中使用的交换 Hamilton 为

$$H_{\mathrm{ex}}=-2A\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j,\qquad(3)$$

其中 $A=A_1+A_2$. 而交换 Hamilton

$$H_{\mathrm{ex}}=-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j\qquad(4)$$

与其有完全不同的物理意义.当 $A>0$ 时,(3)式只是等价于(4)式中的第 1 项;当 $A<0$ 时,(3)式只是等价于(4)式中的第 2 项.因此,只有

$$-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$$

才是电子系统的正确的交换 Hamilton.

以 Dirac 符号[5] $|1\rangle$表示所有电子自旋平行时系统的态(简称平行自旋态)矢量,以$|2\rangle$表示所有电子或最近邻电子自旋反平行时系统的态(简称反平行自旋态)矢量.对于由 2 个电子组成的系统[6],

$$|1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\rangle_a|\uparrow\rangle_b\pm|\downarrow\rangle_a|\downarrow\rangle_b],$$

$$|2\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\rangle_a|\downarrow\rangle_b\pm|\downarrow\rangle_a|\downarrow\rangle_b],$$

组成力学量的完全集.

在交换 Hamilton $H_{\mathrm{ex}}=H_{\mathrm{ex1}}+H_{\mathrm{ex2}}$中,

$$H_{\mathrm{ex1}}=-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j,\ H_{\mathrm{ex2}}=-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j.$$

因为 $A_1>0$, $A_2<0$,所以有 $H_{\mathrm{ex1}}|1\rangle=-NzA_1|1\rangle$和 $H_{\mathrm{ex2}}|2\rangle=-Nz|A_2||2\rangle$. 即哈密顿量 H_{ex1}的本征态为$|1\rangle$,本征值为 $-A_1$,哈密顿量 H_{ex2}的本征态为$|2\rangle$,本征值为$-|A_2|$.态矢$|1\rangle$和$|2\rangle$是一组正交态矢量,组成力学量的完全集.当 A_1 和 A_2 都不等于零时,系统中任何一对电子自旋既有平行排列的概率,又有反平行排列的概率.可见,在交换 Hamilton 为

$$H_{\mathrm{ex}}=-2A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j-2A_2\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$$

的电子系统中,任何一对电子自旋可能平行排列,也可能反平行排列,并且只有这两种可能(与具有任意偏振方向的偏振光束中的光子通过检振片后的行为类似).因此,交换哈密顿 H_{ex} 的本征态既不是态$|1\rangle$,也不是态$|2\rangle$,而是它们的线性叠加.将这时系统的态矢记作$|X\rangle$,则$|X\rangle=a|1\rangle+b|2\rangle$,其中 $a/b=A_1/|A_2|$.将其归一化后得

$$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle).\qquad(5)$$

于是，自旋系统的本征方程为

$$H_{\mathrm{ex}}\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)$$

$$=E\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle),\tag{6}$$

其中 E 为哈密顿算符 H_{ex} 的本征值，是系统的交换能. 解此本征方程（见附录）可得

$$E=-NzA_1+Nz|A_2|\frac{A_1-|A_2|}{A_1+|A_2|}$$

$$=-Nz|A_2|+NzA_1\frac{|A_2|-A_1}{A_1+|A_2|}.\tag{7}$$

也可以将(5)式改写为

$$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}[(A_1-|A_2|)|1\rangle$$

$$+|A_2|(|1\rangle+|2\rangle)]\tag{8}$$

或

$$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}[(|A_2|-A_1)|2\rangle$$

$$+A_1(|1\rangle+|2\rangle)].\tag{9}$$

3. 结果和讨论

以上的结果表明，当 $A_2=0$ 时，$|X\rangle=|1\rangle$，$E=-A_1$，系统具有 Weiss 铁磁性（Pure FM），与原来的理论中 $A>0$ 时的结果对应；当 $A_1=0$ 时，$|X\rangle=|2\rangle$，$E=-|A_2|$，系统具有 Neel 反铁磁性（Pure AFM），与原来的理论中 $A<0$ 时的结果对应；当 $A_1=|A_2|$ 时，$A=0$，$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|2\rangle)$，$E=-A_1$，与原来的理论中 $A=0$ 时的结果有本质上的不同. 在原来的理论中，当 $A=0$ 时系统没有自发磁化. $A_1=|A_2|$ 意味着，系统中任一对电子自旋彼此平行排列的概率与彼此反平行排列的概率相等，也即系统中任一对电子自旋之间的相对取向完全是随机的、无序的，系统具有理想自旋玻璃磁性（SG）. 当 $A_1\neq|A_2|$ 时，系统中电子自旋平行排列和反平行排列的概率不相等.（8）和（9）式表明，在此情况下平行自旋态（$A_1>|A_2|$）或反平行自旋态（$A_1<|A_2|$）与自旋玻璃态 SG 共存.

（7）式表明，与现有理论给出的铁磁态或反铁磁态单独存在相比，平行自旋态或反平行自旋态与自旋玻璃态共存时体系的能量降低. 可见，使用新交换哈密顿量得到的量子态在能量上更为有利. 同时，在自旋玻璃态中电子自旋之间取向的随机性或无序性是新交换哈密顿量中两项之间的竞争引起的，不是热运动引起的.

4. 结 论

一个电子系统正确的交换哈密顿量由两项组成，为

$$H_{\mathrm{ex}}=-A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j+|A_2|\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j,$$

其本征态矢量为

$$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle),$$

本征值（即系统的交换能）为

$$E=-(A_1-|A_2|)-\frac{2|A_2|}{A_1+|A_2|}$$

$$=-(|A_2|-A_1)-\frac{2A_1}{A_1+|A_2|}.$$

当 $A_2=0$ 时，$|X\rangle=|1\rangle$，系统具有 Weiss 铁磁性（Pure FM）当 $A_1=0$ 时，$|X\rangle=|2\rangle$，系统具有 Neel 反铁磁性（Pure AFM）；当 $A_1=|A_2|$ 时，$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|2\rangle)$，系统表现理想自旋玻璃态（Ideal SG）当 $A_1\neq|A_2|$ 时，平行自旋态或反平行自旋态与自旋玻璃态（SG）共存；与铁磁态或反铁磁态单独存在相比，平行自旋态或反平行自旋态与自旋玻璃态共存使能量降低. 导致自旋玻璃态中电子自旋平行排列或反平行排列的随机性的是交换哈密顿量中两项之间的竞争.

附 录

电子自旋系统的交换哈密顿量为

$$H_{\mathrm{ex}}=-A_1\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j+|A_2|\sum_{i<j}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j=H_{\mathrm{ex1}}+H_{\mathrm{ex2}},$$

本征态矢为

$$|X\rangle=\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle).$$

因此，本征方程为 $\hat{H}_{\mathrm{ex}}|X\rangle=E|X\rangle$，即

$$H_{\mathrm{ex1}}\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)$$

$$+H_{\mathrm{ex2}}\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)$$

$$=E\frac{1}{\sqrt{A_1^2+A_2^2}}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle),$$

或写成

$$H_{ex1}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)+H_{ex2}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)$$
$$=E(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle),$$

方程的左边为

$$H_{ex1}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)+H_{ex2}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)$$
$$=A_1H_{ex1}|1\rangle+|A_2|H_{ex1}|2\rangle+A_1H_{ex2}|1\rangle$$
$$+|A_2|H_{ex2}|2\rangle$$
$$=-A_1^2|1\rangle+|A_2^2||2\rangle+|A_2|H_{ex1}|2\rangle+A_1H_{ex2}|1\rangle. \tag{A1}$$

因为 $A_1>0$,算符 H_{ex1} 对态矢 $|1\rangle$ 的作用是观测所有电子的自旋平行排列时系统的交换能,对态矢 $|2\rangle$ 的作用是使其向态矢 $|1\rangle$ 的方向转动一个角度 β[5] .同理,因为 $A_2<0$,算符 H_{ex2} 对态矢 $|2\rangle$ 的作用是观测所有电子的自旋反平行排列时系统的能量,对态矢 $|1\rangle$ 的作用是使其向态矢 $|2\rangle$ 的方向转动一个角度 α.为简单计,在平面直角坐标系中,取 X 轴的方向为态矢 $|1\rangle$ 的方向,Y 轴的方向为态矢 $|2\rangle$ 的方向,将算符 H_{ex1} 和 H_{ex2} 分别对态矢 $|2\rangle$ 和 $|1\rangle$ 作用后得到的新态矢表示为态矢 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的线性迭加,则有

$$H_{ex1}|2\rangle=-A_1(\sin\beta|1\rangle+\cos\beta|2\rangle), \tag{A2}$$
$$H_{ex2}|1\rangle=|A_1|(\sin\alpha|2\rangle+\cos\alpha|1\rangle), \tag{A3}$$

算符 H_{ex1} 使态矢 $|2\rangle$ 向 $|1\rangle$ 的方向转动 β 角,产生的新态矢在 $|1\rangle$ 方向分量系数的绝对值为 $A_1\sin\beta$,H_{ex2} 使态矢 $|1\rangle$ 向 $|2\rangle$ 的方向转动 α 角,产生的新态矢在 $|2\rangle$ 方向的分量系数绝对值为 $|A_2|\sin\alpha$,它们的比值只与 A_1 和 $|A_2|$ 有关,等于 $A_1/|A_2|$.这意味着角 β 与角 α 相等.

将(A2),(A3)式代入(A1)式并注意到 $\beta=\alpha$,可得

$$H_{ex1}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)+H_{ex2}(A_1|1\rangle+|A_2||2\rangle)$$
$$=(-A_1-|A_2|\sin\alpha+|A_2|\cos\alpha)A_1|1\rangle$$
$$+(-|A_2|-A_1\cos\alpha+A_1\sin\alpha)|A_2||2\rangle. \tag{A4}$$

因为 $|X\rangle$ 是算符 H_{ex} 的本征态矢,式(A4)中等号右侧括号内的两项相等,由此可得

$$\cos\alpha-\sin\alpha=\frac{A_1-|A_2|}{A_1+|A_2|}=k \tag{A5}$$

和

$$E=-NzA_1+Nz|A_2|\frac{A_1-|A_2|}{A_1+|A_2|}=-Nz|A_2|$$
$$+NzA_1\frac{|A_2|-A_1}{A_1+|A_2|}. \tag{A6}$$

由(A5)式可解出

$$\cos\alpha=\frac{k}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{2-k^2}$$

和

$$\sin\alpha=\pm\frac{1}{2}\sqrt{2-k^2}-\frac{k}{2}.$$

[1] Heisenberg W Z 1928 *Phsik* **49** 619

[2] Krityunjai P S and Narendra K 1980 *Interaction in magnetically ordered solids* (London, Oxford University press)

[3] Morrish A H 2001 *The Physical Principles of Magnetism* (New York, IEEE Press, p 275

[4] Wang Y Z, Zhang Z D 2002 *Solid State Communications* **124** 215

[5] Dirac P A M 1958 *Principle of Quantum Mechanics* (London, Oxford University Press)

[6] Zeng J Y 2000 *Quantum* (in Chinese) (Beijing:Science Press) Volume Ⅱ p37(in Chinese)[曾谨言 2000 量子力学(北京 科学出版社)第Ⅱ卷,第 37 页]

Competition of two terms in exchange Hamiltonian for magnetic substances

Wang Yong-Zhong
(*Institute of Metal Research*, *The Chinese Academy of Sciences*, *Shenyang* 110016, *China*)
(Received 27 January 2005)

Abstract

The unjustifiable or mistake in the previous magnetism theories has been pointed out in this paper. For a N-electron system with Heisenberg exchange integral $A_1 + A_2 (A_1 > 0, A_2 < 0)$, the correct exchange Hamiltonian should be

$$H_{ex} = -2A_1 \sum_{i<j} \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j - 2A_2 \sum_{i<j} \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j,$$

not

$$H_{ex} = -2A \sum_{i<j} \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$$

as in the previous magnetism theories, where $A = A_1 + A_2$. The role of the minor term in the exchange Hamilton was considered. Based on the principle of superposition of state, the eigenstate of the system with Heisenberg exchange integral

$$A = A_1 + A_2 (A_1 > 0, A_2 < 0) | X\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2}} (A_1 | 1\rangle + | A_2 \| 2\rangle),$$

and the energy (relative to exchange interaction) eigenvalue

$$E = -Nz(A_1 - |A_2|) - \frac{2Nz|A_2|^2}{A_1 + |A_2|} = -Nz(|A_2| - A_1) - \frac{2NzA_1^2}{A_1 + |A_2|},$$

were attained, where z is the number of the nearest neighbours electrons, $|1\rangle$ means the state of the system when the spins of all electrons in the system arrange parallelly (the parallel spins state, for simply), $|2\rangle$ means the state when the spins of all electrons or the nearest neighbor electrons in the system arrange antiparallelly (the antiparallel spins state, for simply). When

$$A_1 = |A_2| \neq 0, |X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle),$$

and $E = -NzA_1$, the system is in the spin glass (SG) state, the probabilities of parallel and antiparallel arrange for every pair of spins of electron of nearest neighbours in the system are equal. When $A_1 \neq |A_2|$, the probabilities are not equal, and there coexist the parallel spins state and SG or the antiparallel spins state and SG,

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2}} [(A_1 - |A_2|)|1\rangle + |A_2|(|1\rangle + |2\rangle)], \text{or}$$

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2}} [(|A_2| - A_1)|2\rangle + A_1(|1\rangle + |2\rangle)].$$

When the parallel spins state and SG or the antiparallel spins state and SG coexist, the energy of the system is lower than that when only FM or AFM exists as in previous theory. Weiss ferromagnetic state or Neel anti ferromagnetic state is just a special state when $A_1 = 0$ or $A_2 = 0$.

Keywords: exchange Hamilton, ferromagnetic state, antiferromagnetic state, spin glass
PACC: 7510, 0365, 7170G