

ГАМИЛЬТониАН ПРЯМОГО
ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРЫ АТОМОВ

Ю. Нарушис и И. Батарунас

Исследуется представление оператора обменного взаимодействия через неприводимые операторы моментов количества движения. С помощью теории j -коэффициентов показано, что учет всех перестановок координат электронов различных атомов в обобщенном методе Гайтлера—Лондона приводит не только к обменному гамильтониану Гейзенберга, но и к операторам спиновых и орбитальных моментов высшего ранга. В качестве примера рассматривается молекула кислорода. Установлено, что мультиплет ${}^{2S+1}\Sigma$ этой молекулы правильно описывается двумя параметрами обмена. При этом найдено, что параметр второго ранга в два раза меньше параметра гамильтониана Гейзенберга.

Взаимодействие обменно-связанных атомов обычно представляется скалярным произведением спинов отдельных атомов, т. е. гамильтонианом Гейзенберга $J(S_A \cdot S_B)$. Однако известно, что этот оператор плохо описывает спектр пар атомов со спинами $S > 1/2$. Поэтому в таких случаях [1, 2] дополнительно используется оператор $j(S_A \cdot S_B)^2$, который охватывает различные явления обменного взаимодействия. Во-первых, поправка второго порядка теории возмущений, примененной к самому обменному взаимодействию, выражается через матричный элемент оператора $(S_A \cdot S_B)^2$. С другой стороны, согласно теории сверхобмена Андерсона [3], биквадратичный член появляется в четвертом порядке теории возмущений относительно кинетической энергии электронов в кристалле. Кроме того, известно [4], что магнито-упругая энергия пропорциональна величине $(S_A \cdot S_B)^2$. В общем случае, как это следует из формального разложения оператора взаимодействия атомов по неприводимым тензорным операторам [5], обменный гамильтониан содержит не только биквадратичный, но и другие члены высшего ранга.

Гамильтониан Гейзенберга, а также упомянутые выше поправки к нему являются прямым результатом учета парных перестановок электронов в волновых функциях. В настоящее время имеется ряд работ [6–12], посвященных теоретическому обоснованию гамильтониана Гейзенберга и изучению условий его применимости в случае пар многоэлектронных атомов. Однако в этих работах во внимание принимаются только парные перестановки электронов между атомами. В них обменный гамильтониан обобщается путем введения операторов орбитальных или полных моментов количества движения, а спиновая часть не изменяется. Здесь мы покажем, что учет перестановок высшего порядка в обобщенном методе Гайтлера—Лондона приводит к изменению не только орбитальной, но и спиновой части обменного гамильтониана пары атомов.

Оператор энергии двух взаимодействующих атомов имеет вид

$$H = H_0^A + H_0^B + V, \quad (1)$$

где H_0^A и H_0^B — гамильтонианы отдельных атомов A и B , а V — оператор взаимодействия между ними. В операторы H_0^A и H_0^B можно включить потенциальную энергию взаимодействия соответствующих атомов с кристал-

лическим окружением. Тогда в случае сильного кристаллического поля состояние каждого электрона будет характеризоваться неприводимыми представлениями точечной группы симметрии кристалла и квантовыми числами γ, m, σ орбитального квазиимпульса, его проекции и проекции спина соответственно. N электронов каждого атома, находящегося в сильном поле, распределяются в конфигурации $K = \gamma_1^{N_1} \dots \gamma_k^{N_k} (N_1 + N_2 + \dots + N_k = N)$.

Пусть волновые функции атомов удовлетворяют уравнениям

$$H_0^A \varphi_{x_1}^A = E_{x_1}^A \varphi_{x_1}^A, \quad H_0^B \varphi_{x_2}^B = E_{x_2}^B \varphi_{x_2}^B. \quad (2)$$

Антисимметрическую волновую функцию отдельного атома с конфигурацией K удобно представить согласно генеалогической схеме в виде [13]

$$\varphi_{x_1}^A, \varphi_{x_2}^B \equiv |K \Gamma S M \mu\rangle = \sum_{r=1}^k \sum_{\Gamma' S'} (K' \Gamma' S', \gamma_r | K \Gamma S) |K' \Gamma' S', \gamma_r; \Gamma S M \mu\rangle. \quad (3)$$

Здесь Γ, S — квантовые числа орбитального квазиимпульса и спина всей конфигурации электронов атома, M, μ — квантовые числа проекций этих моментов на ось, соединяющую атомы. Генеалогический коэффициент $(K' \Gamma' S', \gamma_r | K \Gamma S)$ можно выразить через обыкновенные генеалогические коэффициенты точечных групп [14], употребляемые для отделения одной частицы из оболочки эквивалентных электронов. Каждую волновую функцию в (3) можно представить через произведение волновых функций отщепленного электрона и конфигурации K' оставшихся электронов

$$|K' \Gamma' S', \gamma_r; \Gamma S M \mu\rangle = \sum_{M' \mu'} \sum_{m_r \sigma_r} \begin{bmatrix} \Gamma' & \gamma_r & \Gamma \\ M' & m_r & M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S' & \frac{1}{2} & S \\ \mu' & \sigma_r & \mu \end{bmatrix} \times \\ \times |K' \Gamma' S' M' \mu'\rangle |\gamma_r m_r \sigma_r\rangle. \quad (4)$$

Здесь квадратные скобки обозначают коэффициенты Клебша—Гордана.

Если атомы находятся на таком расстоянии друг от друга, при котором V можно считать возмущением, то волновая функция пары в нулевом приближении образуется из функций $\varphi_{x_1}^A$ и $\varphi_{x_2}^B$. Волновая функция системы должна быть антисимметричной относительно перестановок координат всех электронов. Функцию, удовлетворяющую этому требованию, можно представить в виде суммы произведений функций (3), которые, согласно их определению, антисимметричны относительно перестановок внутри каждого атома

$$\Phi_{x_1 x_2} = \left[\frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!} \right]^{1/2} \sum_n (-1)^n P_n \varphi_{x_1}^A \varphi_{x_2}^B. \quad (5)$$

Здесь P_n обозначает оператор n последовательных перестановок пар электронов, принадлежащих различным атомам.

Матричный элемент оператора энергии в представлении функций (5) равен

$$\langle \Phi_{x_1 x_2} | H | \Phi_{x_3 x_4} \rangle = \langle \varphi_{x_1}^A \varphi_{x_2}^B | H \left[1 + \sum_n (-1)^n \binom{N_A}{n} \binom{N_B}{n} P_{nm} \right] | \varphi_{x_3}^A \varphi_{x_4}^B \rangle, \quad (6)$$

где P_{nm} — оператор перестановок n первых электронов атома A с n первыми электронами атомов B . Из определения матричного элемента (6) видно, что матричный элемент гамильтониана между антисимметричными волновыми функциями всей системы складывается из матричных элементов оператора H_{dir} и оператора

$$H_{\text{ex}} = H \sum_n (-1)^n \binom{N_A}{n} \binom{N_B}{n} P_{nm} \quad (7)$$

между произведениями функций (3). Оператор (7) называется обменным гамильтонианом. Он содержит вклады от всех составных частей полного

оператора энергии (1). Только тогда, когда достаточно ограничиться диагональными матричными элементами, $H_{\text{ex}} = V_{\text{ex}}$.

Матричный элемент (6) содержит суммы произведений генеалогических коэффициентов и коэффициентов Клебша—Гордана для сложения орбитальных и спиновых моментов переставляемых электронов

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{x_1}^A \varphi_{x_2}^B | H_{\text{ex}} | \varphi_{x_3}^A \varphi_{x_4}^B \rangle = & \sum_n (-1)^n \binom{N_A}{n} \binom{N_B}{n} \sum_{x'_i \dots x''_i} \prod_{i=1}^4 \left\langle K_i^n \Gamma_i^n S_i^n \gamma_i^n \| K_i^{n-1} \Gamma_i^{n-1} S_i^{n-1} \dots \right. \\ & \dots \left. (K'_i \Gamma'_i S'_i \gamma'_i \| K_i \Gamma_i S_i) \left[\begin{matrix} \Gamma_i^n & \gamma_i^n & \Gamma_i^{n-1} \\ M_i^n & m_i^n & M_i^{n-1} \end{matrix} \right] \dots \left[\begin{matrix} \Gamma'_i & \gamma'_i & \Gamma_i \\ M'_i & m'_i & M_i \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} S_i^n & \frac{1}{2} & S_i^{n-1} \\ \mu_i^n & \sigma_i^n & \mu_i^{n-1} \end{matrix} \right] \dots \\ & \dots \left[\begin{matrix} S'_i & \frac{1}{2} & S_i \\ \mu'_i & \sigma'_i & \mu_i \end{matrix} \right] \left. \right\}^{K_i} \left\langle \begin{matrix} \gamma'_1 m'_1 \sigma'_1 & \dots & \gamma_1 m_1 \sigma_1 & \gamma_1^n m_1^n \sigma_1^n & K_1^n \Gamma_1^n S_1^n M_1^n \mu_1^n \\ x_1 & & x_n & x_{n+1} & \dots & x_{N_A} \end{matrix} \right\rangle \times \\ & \times \left\langle \begin{matrix} \gamma'_2 m'_2 \sigma'_2 & \dots & \gamma_2 m_2 \sigma_2 & \gamma_2^n m_2^n \sigma_2^n & K_2^n \Gamma_2^n S_2^n M_2^n \mu_2^n \\ x_{N_A+1} & \dots & x_{N_A+n} & x_{N_A+n+1} & \dots & x_{N_A+N_B} \end{matrix} \right| H \left| \begin{matrix} \gamma'_3 m'_3 \sigma'_3 & \dots & \gamma_3 m_3 \sigma_3 & \gamma_3^n m_3^n \sigma_3^n & K_3^n \Gamma_3^n S_3^n M_3^n \mu_3^n \\ x_{N_A+1} & \dots & x_{N_A+n} & x_{n+1} & \dots & x_{N_A} \end{matrix} \right\rangle \times \\ & \times \left\langle \begin{matrix} \gamma'_4 m'_4 \sigma'_4 & \dots & \gamma_4 m_4 \sigma_4 & \gamma_4^n m_4^n \sigma_4^n & K_4^n \Gamma_4^n S_4^n M_4^n \mu_4^n \\ x_1 & \dots & x_n & x_{N_A+n+1} & \dots & x_{N_A+N_B} \end{matrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь K_i для $i=1, 2$ обозначает операцию комплексного сопряжения а для $i=3, 4$ равно единице.

Интегрирование в (8) по спиновым координатам приводит к разным суммам $3lj$ -коэффициентов. Используя формулу суммирования (33.32) из [15] для коэффициентов Клебша—Гордана, связывающих электроны n и N_A+n с остовами, получим выражение, эквивалентное формуле (11) работы [6]. Это выражение входит в каждый член суммы по n в матричном элементе (8). Первый член с $n=1$ соответствует учету только парных перестановок. Суммирование спиновых коэффициентов Клебша—Гордана в следующих членах по образцу формулы (33.24) из [15] приводит к $12j$ -коэффициентам. Последовательно повторяя эту процедуру суммирования для каждого порядка перестановок электронов, в конце концов получаем сумму произведений $12j$ -коэффициентов, умноженных на два коэффициента Клебша—Гордана. Из теоремы Вигнера—Эккарта следует, что произведение этих двух коэффициентов равно

$$\begin{aligned} & \sum_{kq} (-1)^{2k+q} \begin{bmatrix} S_1 & k & S_3 \\ \mu_1 & -q & \mu_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_2 & k & S_4 \\ \mu_2 & q & \mu_4 \end{bmatrix} = \\ & = ([S_3] [S_4])^{1/2} \sum_k \langle S_1 \mu_1 S_2 \mu_2 | (S_A^{(k)} \cdot S_B^{(k)}) | S_3 \mu_3 S_4 \mu_4 \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $S^{(k)}$ — неприводимые операторы ранга k [8, 10], которые в случае $S_1=S_3$ и $S_2=S_4$ являются обычными спиновыми операторами [5].

Из равенств (8) и (9) видно, что матричный элемент (8) эквивалентен матричному элементу оператора

$$H_{\text{ex}} = \sum_k J_k(\omega, \omega') (S_A^k \cdot S_B^k) R_{\omega' \rightarrow \omega}, \quad (10)$$

где $\omega = \Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2$ и $\omega' = \Gamma_3 M_3 \Gamma_4 M_4$. Параметры $J_k(\omega, \omega')$ представляют матричный элемент (8), разделенный на матричные элементы скалярного произведения $(S_A^k \cdot S_B^k)$. В конечном счете они выражаются через двухцентровые интегралы. Последние могут быть рассчитаны не только в приближении одноэлектронных волновых функций, но и в приближении двухэлектронных волновых функций [16], учитывающих взаимодействие электронов различных атомов. Оператор $R_{\omega' \rightarrow \omega}$, подобно (17) [12], определяется уравнением $R_{\omega' \rightarrow \omega} \varphi_{\omega'} = \varphi_{\omega}$.

Интересно сравнить член второго ранга из (10) с обычно употребляемым оператором $j(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B)^2$. Вид последнего имеет тот недостаток, что он не подчиняется условию исчезновения. В общем случае, однако, можно показать, что обе формы обменного гамильтониана эквивалентны. Действительно,

$$(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B)^2 \sum_{q_1 q_2} (-1)^{q_1+q_2} S_{Aq_1} S_{B-q_1} S_{Aq_2} S_{B-q_2} = \sum_{k=0}^2 ([\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_A]^k [\mathbf{S}_B \times \mathbf{S}_B]^k). \quad (11)$$

Из перестановочных соотношений составляющих оператора момента количества движения следует, что $[\mathbf{S} \times \mathbf{S}]^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{S}$. Тензорное произведение второго ранга равно $[\mathbf{S} \times \mathbf{S}]^{(2)} \equiv S^{(2)}$. Таким образом, оператор $j(\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B)^2$ полностью переходит в составные части оператора (10).

Орбитальную часть диагонального матричного элемента вида (8) также можно привести к форме (9). Для этого необходимо [7, 9] одночастичные волновые функции переставляемых электронов атома B выразить через функции, определенные в системе координат атома A . Так как в нашей работе волновые функции являются базисными функциями неприводимых представлений точечных групп, то после такого преобразования [17] сферических компонент этих функций следует полученные выражения представить в точечной группе симметрии. Выполнив указанные действия для каждого члена суммы по перестановкам в матричном элементе (8), получим дополнительные коэффициенты Клебша—Гордана точечных групп. Известно [18], что свойства симметрии коэффициентов Клебша—Гордана SR -точечных групп и группы вращений совпадают. Поэтому для суммирования их произведений можно пользоваться указанными формулами из [15]. Совершив такое суммирование для всех имеющихся в (8) орбитальных коэффициентов, получаем суммы различных $3nj$ -коэффициентов и одинаковые выражения

$$\sum_{M_1 M_2 M} C_M^{(\Gamma)} \begin{bmatrix} \bar{\Gamma} & \bar{\Gamma}_1 & \bar{\Gamma}_2 \\ \bar{M} & \bar{M}_1 & \bar{M}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\Gamma}_1 & \Gamma_1 & \Gamma_3 \\ \bar{M}_1 & M_1 & M_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_2 & \Gamma_2 & \Gamma_4 \\ M_2 & M_2 & M_4 \end{bmatrix} \quad (12)$$

для всех членов суммы по перестановкам электронов. Здесь $C_M^{(\Gamma)}$ — компонента тензора, не приводимого в точечной группе симметрии атома A , образованная из сферических функций $C_q^{(k)}(R, \theta, \Phi)$, аргументы которых определяют положение атома B в системе координат атома A . Выражение (12) позволяет представить обменный гамильтониан в виде

$$H_{ex} = \sum_{\Gamma_1 \Gamma_2} \sum_{\Gamma k} J_{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma k} (C_R^{(\Gamma)} \cdot [U_A^{(\Gamma_1)} \times U_B^{(\Gamma_2)}]^\Gamma) (S_A^{(k)} \cdot S_B^{(k)}), \quad (13)$$

где $U_A^{(\Gamma_1)}$, $U_B^{(\Gamma_2)}$ — единичные тензорные операторы, не приводимые в точечных группах симметрии соответствующих атомов. Компоненты этих тензоров определяются, подобно [10], уравнением

$$\langle \Gamma M | U_M^\Gamma | \Gamma' M' \rangle = (-1)^{j(\Gamma)-M} \begin{pmatrix} \Gamma & \bar{\Gamma} & \Gamma' \\ -M & \bar{M} & M' \end{pmatrix},$$

где $j(\Gamma)$ — квазимомент представления Γ [18]. Суммирование в (13) распространяется по всем значениям Γ_1 , Γ_2 , Γ и k , которые допускаются условием исчезновения коэффициентов Клебша—Гордана в соотношениях (9) и (12).

Выражение (13), полученное с учетом всех перестановок электронов между атомами, является обобщенным обменным гамильтонианом пары, который при ограничении только парными перестановками и при переходе от точечной группы симметрии атомов к группе вращений становится эквивалентным соответствующим выражениям работ [9, 10]. Оператор обменного взаимодействия, записанный в виде (10), можно использовать наравне

с оператором (13). Однако в случае орбитально-вырожденных состояний форма (13) обменного гамильтониана более предпочтительна [12].

В случае слабого кристаллического поля вместо коэффициентов точечных групп следует использовать коэффициенты группы вращений. Для этого в вышеприведенных выражениях нужно заменить $\gamma, \Gamma, \bar{\Gamma}$ на l, L, \bar{k} .

Мы видим, что только в случае $\Gamma_A, \Gamma_B = A_1$ и $S_A, S_B = 1/2$ оператор обменного взаимодействия (13) совпадает с гамильтонианом Гейзенберга. Однако использование последнего в качестве точного оператора в ряде случаев [19, 20] оправдано, ибо наименьшие уровни пары атомов, характеризующие полным спином S , располагаются согласно правилу интервалов Ланде. В большинстве случаев для наименьшего уровня $S=0$ или S_{\max} . Иначе дело обстоит с молекулой кислорода O_2 , для которой в основном состоянии $S=1$. Нами [21] было показано, что гамильтониан Гейзенберга дает неправильное значение спина для основного состояния молекулы O_2 . Поэтому биквадратичный член нужен не столько для улучшения относительного расположения уровней, сколько для определения правильного значения спина молекулы в ее основном состоянии.

Основное состояние ${}^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 происходит из наименьших термов 3P атомов кислорода. Ввиду того что последние — орбитально вырождены, имеется несколько состояний молекулы типа Σ . Поэтому можно было бы предполагать, что они должны описываться выражением (13). Однако в случае двухатомных систем теория групп дает возможность ограничиться чисто спиновым обменным гамильтонианом (10). Дело в том что орбитальная волновая функция молекулы O_2 суть базисные функции неприводимых представлений Λ группы $C_{\infty h}$ и представляются линейными комбинациями атомных функций вида [22]

$$\varphi(\Lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{L_1 M_1}^A \varphi_{L_2 M_2}^B \pm \varphi_{L_2 M_2}^A \varphi_{L_1 M_1}^B). \quad (14)$$

В нашем случае состояние ${}^3\Sigma_g^-$ определяется знаком «—» и значениями $L_1=L_2=P, M_1=-M_2=1$.

Волновая функция молекулы также должна быть собственной функцией полного спина S :

$$\Phi({}^{2S+1}\Lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mu_1 \mu_2} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix} (\Phi_{x_1 \mu_2} \pm \Phi_{x_2 \mu_1}). \quad (15)$$

Оказывается [23], что функции (14) и (15) с приведенными значениями квантовых чисел описывают состояния ${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_u^-$ и ${}^5\Sigma_u^-$, которые расположены в указанном порядке. В связи с тем что эти состояния не повторяются среди состояний ${}^{2S+1}\Sigma$ (${}^3P-{}^3P$), представляется возможным их уровни энергии описывать единым спиновым обменным гамильтонианом

$$H_{\text{ex}} = \sum_k (-1)^k J_k (S_A^{(k)} \cdot S_B^{(k)}), \quad (16)$$

где, однако, параметр J_k определяется не простым произведением волновых функций атомов, а их линейной комбинацией (15). Выражение (16) по существу является результатом диагонализации гамильтониана (13).

Закономерность соотношения соответствующих двухцентровых интегралов, рассчитанных в [21], дает возможность оценить параметры J_k по довольно приближенной формуле

$$J_k \approx V \sum_{n=k \geq 1} (-1)^{n+k} \binom{N_A}{n} \binom{N_B}{n} S^{2n}. \quad (17)$$

При значении интеграла перекрытия $S=0.22$ соотношение параметров $J_2:J_1 \approx 1/4$. С другой стороны, обменная энергия термов ${}^{2S+1}\Lambda$ определяется диагональными матричными элементами оператора (16) в пред-

ставлении функции (15). Соответствующее выражение для энергии мультиплета $^{2S+1}\Sigma$ имеет вид

$$E_S = \sum_{k=0}^2 (-1)^{S_1+S_2+S} \begin{Bmatrix} S_1 & S_1 & k \\ S_2 & S_2 & S \end{Bmatrix} J_k. \quad (18)$$

Подставляя в (18) значение $6j$ -коэффициентов для спинов $S_1 = S_2 = 1$, находим, что

$$\left. \begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{3} J_0 - \frac{1}{3} J_1 + \frac{1}{3} J_2, \\ E_1 &= \frac{1}{3} J_0 - \frac{1}{6} J_1 - \frac{1}{6} J_2, \\ E_2 &= \frac{1}{3} J_0 + \frac{1}{6} J_1 + \frac{1}{30} J_2. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Обозначив $E_0 - E_1 = \Delta_1$ и $E_2 - E_0 = \Delta_2$, находим выражения для параметров J_k через разности энергии термов

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \frac{3}{2} \Delta_1 + \frac{5}{2} \Delta_2, \\ J_2 &= \frac{5}{2} \Delta_1 + \frac{5}{6} \Delta_2. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Вычисление диагональных матричных элементов для термов $^3\Sigma^-$ и $^1\Sigma_u^-$ дает $\Delta_1 \approx 30\,000 \text{ см}^{-1}$ [23]. Можно также предполагать, что $\Delta_2 > 2\Delta_1$. Для значения $\Delta_2 = 2\Delta_1$ отношение параметров равно $J_2 : J_1 = 25/39$. При возрастании это соотношение монотонно уменьшается и в пределе оно равно $\lim_{\Delta_2 \rightarrow \infty} (J_2 : J_1) = 1/3$. Из сравнения этих двух значений отношения параметров видно, что действительное значение параметра J_2 примерно в два раза меньше значения параметра Гейзенберга J_1 , что неплохо сравнивается с грубой оценкой по формуле (17).

Таким образом, параметр J_2 имеет существенное значение для молекулы кислорода. В работе [21] мы предполагали, что гамильтониан Гейзенберга при одновременном учете возбужденных состояний атомов должен был привести к правильному расположению термов $^{2S+1}\Sigma$. Однако на основе приведенных оценок параметров J_k мы приходим к выводу, что необходим также учет биквадратичного члена в (16).

Свойства спектров пар атомов тесно связаны со свойствами отдельных атомов. Поэтому естественно возникает потребность в теории, исходящей из предположения, что пара образована из самостоятельных единиц — атомов. Основой для такой теории является обобщенный метод Гайтлера — Лондона. Рассмотрение прямого взаимодействия пары приводит к выводу, что обменная часть этого взаимодействия в общем случае должна описываться неприводимыми операторами спинов и орбитальных моментов. При этом члены оператора обменного взаимодействия, содержащие скалярные произведения операторов $S^{(k)}$ высшего ранга, соответствуют многопарным перестановкам электронов между атомами. В то же время член типа гамильтониана Гейзенберга содержит вклады как от парных, так и от многопарных перестановок. Величина параметров высшего ранга зависит от степени неортогональности волновых функций различных атомов. В некоторых случаях, как например, в случае молекулы кислорода, параметры J_1 и J_2 являются одного порядка. В общем случае необходимо использовать все параметры обмена. При их расчете следует учесть как механизм прямого, так и другие виды обменного взаимодействия.

Литература

- [1] E. A. Harris, J. Owen. Phys. Rev. Lett., 11, 9, 1963.
- [2] P. Kisliuk, W. F. Krupke. Appl. Phys. Lett., 3, 215, 1963.
- [3] P. W. Anderson. Phys. Rev., 115, 2, 1959.
- [4] C. Kittel. Phys. Rev., 120, 335, 1960.

- [5] Y. Tanabe, H. Kamimura. J. Phys. Soc. Japan, *13*, 394, 1958.
[6] Ю. П. Ирхин. ЖЭТФ, *50*, 379, 1966.
[7] В. В. Дружинин, А. С. Москвин. ФММ, *26*, 415, 1968.
[8] R. J. Elliott, M. F. Thorpe. J. Appl. Phys., *39*, 802, 1968.
[9] P. M. Levy. Phys. Rev., *177*, 509, 1969.
[10] А. С. Москвин. ФТТ, *12*, 3208, 1970.
[11] Ю. Нарушис, И. Батарунас. Лит. физ. сб., *10*, 887, 1970.
[12] А. Е. Nikiforova, V. I. Cherepanov. Phys. Stat. Sol., *44*, 269, 1974.
[13] И. Б. Левинсон. Тр. АН ЛитССР, В, *4*, 17, 1957.
[14] Э. Мауза, Б. И. Шапиро, И. Батарунас. Лит. физ. сб., *1*, 253, 1961.
[15] А. Юцис, А. Бандзайтис. Теория момента количества движения в квантовой механике. Изд. «Минтис», Вильнюс, 1965.
[16] Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов. Опт. и спектр., *29*, 425, 1970.
[17] Y. Tanabe. J. Phys. Soc. Japan, *11*, 980, 1956.
[18] И. Батарунас, И. Б. Левинсон. Тр. АН ЛитССР, В, *2*, 15, 1960.
[19] L. F. Mollenauer, A. L. Schawlow. Phys. Rev., *168*, 309, 1968.
[20] P. Kisliuk, N. C. Chang, P. L. Scott, M. H. Prysce. Phys. Rev., *184*, 367, 1969.
[21] Ю. Нарушис, И. Батарунас. Теория электронных оболочек атомов и молекул. Материалы симпозиума. 197. Изд. «Минтис», Вильнюс, 1971.
[22] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ИФМЛ, М., 1963.
[23] Дж. Слэтер. Электронная структура молекул. Изд. «Мир», М., 1965.

Поступило в Редакцию 28 июня 1971 г.