

铁磁性理论

姜寿亭 编著

科学出版社

铁 磁 性 理 论

姜寿亭 编著

科 学 出 版 社

1 9 9 3

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书系统地介绍了铁磁性量子理论的基本概念、模型和方法,重点介绍了近年来在磁性理论研究所取得的新成果。全书分七章,其内容包括:自发磁化的量子理论、计算自发磁化随温度变化的各种近似方法、铁磁相变理论、巡游电子磁性理论、晶体场理论、磁晶各向异性的单离子模型计算方法等。书中对一些难以理解的物理概念作了较多的说明;对于一些复杂的数学过程作了较细致的推导,通篇写得比较通俗易懂。

本书可作为大专院校有关专业高年级学生和研究生教材,也可作为从事磁学和固体物理研究工作的科技人员的参考和自学用书。

铁 磁 性 理 论

姜寿亭 编著

责任编辑 鄢德平

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993 年 7 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1993 年 7 月第一次印刷 印张: 18 7/8

印数: 1—1 200 字数: 501 000

ISBN 7-03-003346-9/O · 606

定价: 19.60 元

序

近年来,磁性理论获得了惊人的发展,在许多方面实现了对磁性系统的微观量子理论的计算,并且取得了与实验相符合的结果。同时,随着实验技术的提高和实验设备的改进,已经可以对磁性系统进行多方面的微观测量,这些测量结果也迫切需要用磁性的量子理论来加以解释。因此,发展和普及关于磁性的量子理论已经成为当前我国广大磁学工作者一个亟待解决的课题。

为了适应这种形势,早在1980年我就建议姜寿亭同志撰写《铁磁性理论》一书。本书初稿于1982年完成,经我审查后作为研究生教材在山东大学试用,效果很好。后来,在广泛征集磁学界各位专家、教授意见的基础上,又作了许多重要的补充和修改。修改后作为教材在山东大学磁学专业使用。在这次出版前,我又对全书作了全面审查。

《铁磁性理论》一书在系统地总结磁性理论近期研究成果的基础上对铁磁性理论作了全面的、深入浅出的介绍。其内容包括各种铁磁物质自发磁化的量子理论、自发磁化的各种近似计算方法、铁磁相变理论、金属铁磁性理论、晶体场理论以及磁晶各向异性的单离子模型计算方法等。可以说,它是对我写的《铁磁学》(人民教育出版社,1965)一书在理论方面的深入和发展。同时,它又是固体理论在磁性系统方面的一种具体应用。因此,它可作为磁学专业和固体物理专业的理论指导用书。本书在写法上浅显易懂、概念清晰,理论系统完整,非常适合于作为高等院校磁学专业和固体物理专业的教学用书,特别适合于从事磁学和固体物理研究工作的同志学习铁磁性理论使用。

我期望本书的出版能为繁荣我国的铁磁性理论研究、发展我国的磁学事业作出贡献。由于作者和我的学术水平有限,书中一

定有不少缺点和错误,我们恳切地希望各位同志能随时给予批评、指正。

山东大学磁学教研室的同志们对本书的完成给予热情支持和帮助。在此,我代表作者和我本人向他们及对本书的出版给予支持和帮助的其他同志表示衷心的感谢。

郭贻诚

1987 年 5 月于济南

目 录

序

第一章 铁磁物质自发磁化的量子理论.....	1
§ 1.1 铁磁性物质原子结构的特点	2
§ 1.2 交换作用的物理图象	7
§ 1.3 多原子系统的电子交换作用	22
§ 1.4 超交换作用	36
§ 1.5 RKKY 交换作用	63
参考文献	78
第二章 自旋波理论.....	79
§ 2.1 自旋波的经典理论	80
§ 2.2 布洛赫自旋波理论	88
§ 2.3 霍耳斯坦-普利马科夫二次量子化方法	99
§ 2.4 自旋波相互作用理论	117
§ 2.5 自旋动力学——从自旋波到孤子	125
参考文献	135
第三章 计算自发磁化的若干近似方法.....	137
§ 3.1 分子场近似方法	137
§ 3.2 分子场近似方法的改进	148
§ 3.3 贝特近似	156
§ 3.4 高温展开方法	171
§ 3.5 格林函数方法	178
参考文献	200
第四章 铁磁相变理论.....	202
§ 4.1 临界现象和临界指数	202
§ 4.2 平均场理论	206
§ 4.3 标度理论	213
§ 4.4 重整化群理论	220

§ 4.5 临界指数的计算	226
参考文献	251
第五章 金属铁磁性理论	253
§ 5.1 引言	253
§ 5.2 赫伯德模型	257
§ 5.3 斯托纳理论——赫伯德模型的哈特利-福克近似	273
§ 5.4 巡游电子磁性的唯象理论	289
§ 5.5 金属中的自旋波理论——无规相近似中的集体激发	313
§ 5.6 自旋涨落的自洽重整化理论	326
参考文献	340
第六章 晶体场理论	343
§ 6.1 引言	344
§ 6.2 晶体场	347
§ 6.3 $3d^1$ 系统在晶体场中的能级分裂	364
§ 6.4 $3d^2$ 系统的弱场近似	380
§ 6.5 d^2 系统的强场近似	394
§ 6.6 d^2 系统的严格计算	415
§ 6.7 d^3 系统的严格计算	429
§ 6.8 f^1 系统在晶体场中的能级分裂	443
参考文献	459
第七章 磁晶各向异性的单离子模型计算	461
§ 7.1 磁晶各向异性	462
§ 7.2 自旋哈密顿量	469
§ 7.3 基态为轨道单重态的 $3d$ 离子的磁晶各向异性的计算	499
§ 7.4 基态为轨道简并态的 $3d$ 离子的磁晶各向异性的计算	507
§ 7.5 铁氧体中 $4d, 5d$ 离子磁晶各向异性的计算	523
§ 7.6 $4f$ 族离子磁晶各向异性的计算	536
§ 7.7 磁晶各向异性常数随温度的变化	543
参考文献	549
附录一 有关点群的基本知识	551
附录二 维格纳-埃伽定理和斯蒂芬等价算符	564
附表 1 某些球谐函数的形式	568

附表 2	某些类氢原子归一化径向波函数	574
附表 3	关于 $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^k(\theta, \varphi) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$ 的积分值	575
附表 4	由基 ϕ_{n,l,m_l} 所产生的 $O_h, T_d, D_3, D_{4h}, C_{4v}, C_{2v}$ 群 不可约表示的关系	576
附表 5	O 群直积表示 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 的不可约成分	577
附表 6	由球谐函数 Y_l^m 产生的 O 群的不可约表示的基函 数	578
附表 7	由 Y_l^m 所产生的 D_{4h} 群不可约表示的基函数	581
附表 8	由 Y_l^m 所产生的 D_3 群不可约表示的基函数	583
附表 9	d 电子的 5 个 φ 函数在 O 群对称操作下的变换性质	586
附表 10	某些常用点群的特征标表	587
附表 11	$(3d)^n$ 自由离子的某些适用常数	590
附表 12	常用物理常数	592
主要参考书目		593
索引		594

第一章 铁磁物质自发磁化的量子理论

1928 年海森伯 (W. Heisenberg) 把铁磁物质的自发磁化归结为原子磁矩之间的直接交换作用从而正确地揭示了自发磁化的量子本质。这一理论不但成功地解释了物质存在铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性等实验事实,而且为进一步导出低温自旋波理论、铁磁相变理论及铁磁共振理论奠定了基础。后来,克喇末 (H. A. Kramers) 提出、安德森 (P. W. Anderson) 进而完善了超交换作用理论,这一理论以氧离子为媒介正确地解释了磁性氧化物中所存在的反铁磁性和亚铁磁性。差不多与此同时,糟谷 (T. Kasuya) 和芳田 (K. Yosida) 在研究 Mn 在 Cu 中的稀释合金的超精细结构时推广了鲁德曼 (M. A. Ruderman) 和基特耳 (C. Kittel) 关于核磁矩之间的间接交换作用机制,提出了 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 交换作用理论。这一理论借传导电子的极化而实现了原子磁矩之间的交换作用,这就成功地解释了稀土金属及其合金中的复杂磁结构现象。

上述理论的一个共同出发点是假定承担磁性的 d 电子或 f 电子由于强烈的电子关联被局域于各个原子之中从而产生固有的原子磁矩。因此这一模型又称作局域电子模型。

近期研究表明,铁族金属中的磁电子状态不同于上面的模型。在这些金属中,承担磁性的 d 电子不是局域于各原子之中,而是在各原子的 d 轨道上依次游移。因此,研究这类金属的磁性需要采用巡游电子模型。

关于巡游电子理论,我们将在第五章进行专门讨论。在这一章里,我们将集中介绍局域电子模型的各种交换作用理论。在介绍这一问题之前,我们先讨论一下磁性原子的结构特点。

§1.1 铁磁性物质原子结构的特点

我们知道,虽然所有的原子在磁场中都表现出某种程度的磁性。但是,那些仅由封闭电子壳层(满壳层)构成的原子,由于

$$\begin{aligned}\mu_z &= \frac{-e}{2mc} \sum_{i=1}^N [(J_z)_i + (S_z)_i] \\ &= \frac{-e}{2mc} \sum_{n=1}^n \left[\sum_{l_i=0}^{n-1} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} 2(m_i)_i \hbar + n^2 \sum_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 2(S_z)_i \hbar \right] \\ &= 0\end{aligned}\quad (1.1.1)$$

因而不具有固有磁矩。它们在磁场中由于各个壳层中的电子受感应而表现为抗磁性。如果有价电子,当它们形成金属时,价电子也仅表现出抗磁效应和顺磁效应。所以,仅由这样的原子组成的物质,只具有微弱的抗磁性或顺磁性,而不可能表现出铁磁性或亚铁磁性。

只有那些具有未满额内部电子壳层的原子,由于

$$\begin{aligned}\mu_z &= \frac{-e}{2mc} \sum_{n=1}^n \left[\sum_{l_i=0}^{n-1} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} 2(m_i)_i \hbar + n^2 \sum_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 2(S_z)_i \hbar \right] \\ &\neq 0\end{aligned}\quad (1.1.2)$$

才具有固有磁矩。包含这样原子的物质,在一定条件下,方有可能形成铁磁性或亚铁磁性。因此,当我们研究物质的铁磁性时,我们应主要讨论那些具有未满额内部电子壳层的原子。这就是过渡族元素的原子。

过渡族元素有五类: 铁族(3d 壳层未满)、钪族(4d 壳层未满)、稀土族(又叫镧族, 4f 壳层未满)、铂族(5d 壳层未满)、铜族(5f, 6d 壳层未满)。由于钪族和铂族属于顺磁性元素,很少在磁性材料中使用;铜族是放射性元素,到目前为止还未曾在磁性材料中使用过,所以有关这方面的理论不多。而目前应用最广、研究最多的是铁族元素和稀土族元素,下面我们着重介绍这两族元素的

原子结构特点。

一、铁族元素

铁族元素包括钪 (Sc)、钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 等八种元素。铁族元素的内层电子组态是 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ ，都已满额。铁族元素未满足的是 3d 壳层。在 3d 壳层之外，还有两个 4s 电子。由于在能量上 3d 态反而高于 4s 态，所以钪之前的元素钾和钙先逐个填充 4s 态，而不填充 3d 态。到元素钙，4s 态已被填满，3d 态则是完全空着的。从钪开始，电子被逐一填充到 3d 态。但到了元素铬，又稍有变动。这时，由于 3d 态上 4 个电子的影响，使一个 4s 电子转入了 3d 态。所以，铬的 3d 态有 5 个电子，4s 态只有 1 个电子。尔后的元素锰，4s 态又被填满。铁、钴、镍则在锰的基础上，再继续填充 3d 态。到元素铜，又出现了类似铬的情况，它的 4s 态的 1 个电子跑到 3d 态，使 3d 态变为 10 个电子，而 4s 态上只剩下 1 个电子。

铁族元素的固有磁矩来源于 3d 电子，其孤立原子或离子的磁矩大小可由洪德 (Hund) 定则确定。铁族元素的化学性质主要取决于 4s 电子，同时也部分地取决于 3d 电子。形成固有磁矩的 3d 电子，外围仅仅有两个 4s 电子。所以当铁族元素同其他元素形成离子化合物时，由于 4s 电子的移去，3d 电子便暴露在最外边，使 3d 电子易于受晶体场的影响，轨道磁矩大部分被“冻结”。这时，铁族元素的磁矩主要来自 3d 电子的自旋。这是铁族元素的一个重要特征。

当铁族元素形成金属或合金时，其磁性同孤立原子状态有很大差异。钪、钛、钒呈顺磁性；铁、钴、镍呈铁磁性，单个原子的平均磁矩分别为 $2.2\mu_B$ ， $1.7\mu_B$ ， $0.6\mu_B$ ；铬在低温下的磁矩排列为正弦形，振幅为 $0.6\mu_B$ ；锰是反铁磁性的；铜和锌是抗磁性的。这时，4s 电子形成很宽的能带，近于自由状态。3d 电子不仅易受晶体场的影响，而本身也处于局域态和扩展态之间，使之难于处理。通常

可用两种方式来描写它。

(1) 局域电子模型: 3d 电子被局域于原子轨道, 而把晶体场作为一个微扰。

(2) 巡游电子模型: 3d 电子不再局域于某一个原子, 而可以在各个原子的 d 轨道上依次游移。

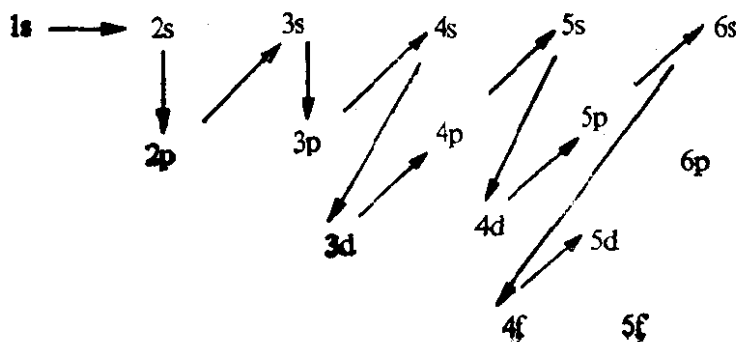
最近几年, 巡游电子模型的研究取得了实质性的进展。关于这方面的理论将在第五章讨论。

二、稀土元素

镧族的 15 种元素 (从原子序数 57 的镧到原子序数 71 的镱) 及原子序数为 39 的钇、原子序数为 21 的钪, 统称为稀土元素。后两种元素虽然在原子序数上与镧系并不衔接, 但都属于第三副族, 其化学性质同镧系相似, 且又常常与镧系元素共存于矿物中, 所以也被包括在稀土元素之列。

钪和钇都是三价元素, 它们形成固体状态时, 失掉 3 个价电子, 其离子没有固有磁矩, 因此在磁性上并不显得重要。

镧族元素的电子组态是: 从 1s 到 4d 的内部壳层全部满额, 外壳层的 $5s^2, 5p^6, 6s^2$ 态也已填满, 但处于 5s, 5p, 6s 态以内的 4f 壳层则刚刚开始填充。填满 4f 壳层共需 14 个电子, 镧的 4f 态还是空的, 从铈开始在 4f 态上填充第一个电子, 直至镱和镱才将 4f 态全部填满。镧系的 15 种元素由于外层电子结构相同, 因而有相似的化学性质, 它们之间的差别主要是 4f 态电子数的不同。关于镧族元素各壳层电子的填充规律可总结为如下形式:



个别元素的填充也有例外,如 4f 态和 5d 态的能级非常接近,故也有的元素(像 La, Ce, Gd, Lu)是先在 5d 态填一个电子,再填 4f 态。

镧族元素的固有磁矩来自 4f 态上的电子,其磁矩的大小可用洪德定则确定。需要注意的是,产生固有磁矩的 4f 电子是较内层的电子,外有 $5s^2, 5p^6$ 电子作屏蔽,因此受晶体场的影响较小,在计算磁矩时,应按总角动量计算。

镧族元素按 4f 态电子的填充情况被分为两部分: 4f 态的填充电子数在 7 以下者(从镧到铕)称为轻稀土元素; 4f 态的填充电子数达到或超过 7 者(从铈到镥)称为重稀土元素。按洪德定则,轻稀土元素的原子磁矩为轨道总磁矩与自旋总磁矩之差,因而原子磁矩较小;重稀土元素的原子磁矩为轨道总磁矩与自旋总磁矩之和,因而原子磁矩较大。这是两者的重要差别。

当稀土元素与其他元素形成离子键化合物时,它最外层的 3 个价电子跑到另外元素上,稀土元素呈三价正离子状态。这时稀土离子间 4f 电子的交换作用,是通过中间负离子进行的,称为超交换作用。

当稀土元素形成金属或合金时,除个别情况(如 Eu^{2+} , Yb^{2+} 等)外,都显示三价状态。进入导带的 3 个电子,2 个来自 6s 态,1 个来自 5d 态或 4f 态。由于外部 $5s^2, 5p^6$ 电子的屏蔽作用,所以近邻原子间 4f 电子的波函数重叠甚少,直接交换作用很弱。磁性原子之间的交换作用主要是通过传导电子的极化来进行的。这便是著名的 RKKY 交换作用。

由于稀土元素的原子序数远比铁族元素大,所以稀土元素的轨道磁矩和自旋磁矩要比铁族元素大得多,且轨道磁矩和自旋磁矩之间的耦合作用(L-S 耦合)也要比铁族元素强得多。这种强的 L-S 耦合再通过轨道与晶体场之间的静电相互作用,使稀土元素组成的合金或化合物具有很强的磁各向异性。这是稀土元素的一个重要特征。

铁族元素的 3d 电子或稀土元素的 4f 电子在晶体中存在着各

种相互作用,这些相互作用一般可用下面的哈密顿量来表示:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_W + \mathcal{H}_V + \mathcal{H}_\lambda + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_H \quad (1.1.3)$$

其中 $\mathcal{H}_W$ 为原子内电子的库仑相互作用 (W); $\mathcal{H}_V$ 为周围的配位离子产生的晶体场 (V); $\mathcal{H}_\lambda$ 为同一原子内电子的自旋-轨道耦合作用 (λ); $\mathcal{H}_S$ 为电子的自旋-自旋相互作用, 主要包括原子内电子自旋的磁偶极子相互作用及原子间电子的交换相互作用 (S); $\mathcal{H}_H$ 为与外磁场的相互作用 (H). 除此之外, 还有电子自旋与核自旋的相互作用 (I) 以及电子与核四极矩间的相互作用 (Q).

对于晶体内的 3d 电子和 4f 电子, 以上各项的大小变化很大, 其大致的数值范围如图 1.1 所示.

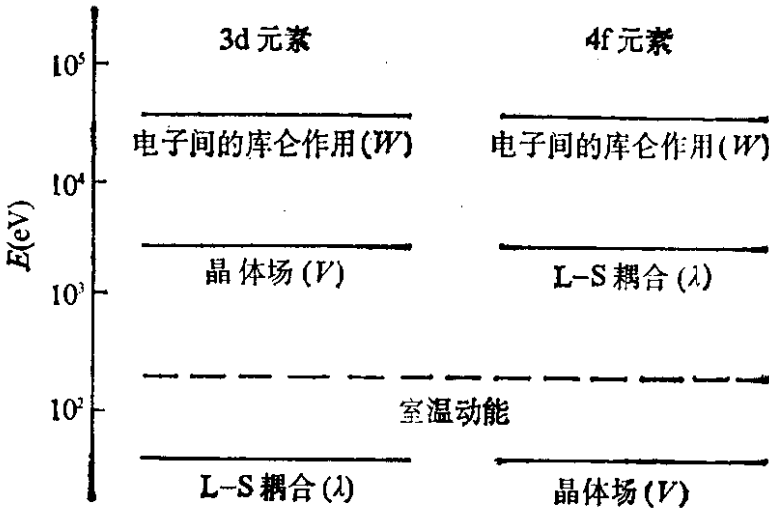


图 1.1 晶体内 3d 和 4f 电子的各种相互作用的大体比较

在以上各种相互作用中,对磁性产生主要影响的是 $\mathcal{H}_V$, $\mathcal{H}_\lambda$ 和 $\mathcal{H}_S$. 下面仅就三种情况作一简单的说明:

(1) 弱晶体场 ($W > \lambda > V$)

这种情形可以按自由原子的情形考虑,其 L , S 和 J 可由洪德定则求出. 晶体场 V 作用于由 J 指定的轨道-自旋状态, 可作为微扰处理. 稀土金属及其离子晶体可以作为属于该情况的一些例子.

(2) 中间情形 ($W > V > \lambda$)

在这种情况下洪德定则仍然成立，但晶体场使轨道态发生能级分裂，其结果使轨道角动量全部“冻结”或部分消失。在前一种情形下，可只考虑与自旋 $\mathbf{S}$ 有关的哈密顿量。某些铁族元素的卤化物、氧化物便可作为这一情形的典型例子。

(3) 强晶体场 ($V > W > \lambda$)

在这种情况下 L - S 耦合遭到破坏， L 和 M_L 不再是好量子数。电子占有被晶体场所分裂的轨道态。它们的排列不再遵守洪德定则，出现了所谓的低自旋态。作为例子，可以举出部分过渡金属的盐类，特别是铁族氰化物等。

有关磁性系统哈密顿量的计算，我们在后面将作详细讨论。现在我们来研究自发磁化的起源问题。

§ 1.2 交换作用的物理图象

上一节指出，表现为铁磁性的物质应当具有固有原子磁矩。但是，仅仅具有原子磁矩的物质还不足以表现为铁磁性。因为热运动使各个原子磁矩的方向趋于混乱排列。这样，尽管单个原子具有磁矩，但对整个系统来讲，总磁矩依然为零。那么，是什么作用对抗热运动的影响使各个原子的磁矩排列在一个方向从而使整个系统表现出强的磁性呢？早在 1907 年外斯 (P. Weiss)^[1] 就正确地指出，在铁磁体内部存在强大的“分子场”（估计为 10^7 Oe*），正是这种“分子场”克服热运动的作用使一个磁畴内的磁矩排列在一个方向，从而产生自发磁化。当时这只不过是一个唯象的假说。直到 1928 年弗伦克尔 (Я. И. Френкель)^[2] 和海森伯^[3] 才各自独立地提出了交换作用的理论模型，从而正确地说明了铁磁体的自发磁化来源于电子之间的交换作用。海森伯的交换作用模型虽然过于简单，但有助于理解交换作用的物理图象，所以我们先从这一模型讲起。

* $1\text{Oe} \triangleq (1000/4\pi)\text{A/m}$.

一、氢分子模型^[4,5]

考虑一个氢分子系统,它由两个氢原子 a, b 组成,其情形如图 1.2 所示。当两个原子核之间的距离无限大时,它实际上是两个孤立的氢原子。这时,每个氢原子的基态能量为 E_0 , 其相应的波函数分别为

$$\left. \begin{aligned} \phi_a(r_{a1}) = \phi_a(r_1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_1/a_0} \\ \phi_b(r_{b2}) = \phi_b(r_2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0} \end{aligned} \right\} \quad (1.2.1)$$

其中 a_0 为原子的玻尔半径 $\sim 0.529 \text{ \AA}$ 。

显然, $\phi_a(r_1)$ 和 $\phi_b(r_2)$ 分别满足如下的单粒子薛定谔方程:

$$\left. \begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) \phi_a(r_1) &= E_0 \phi_a(r_1) \\ \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \phi_b(r_2) &= E_0 \phi_b(r_2) \end{aligned} \right\} \quad (1.2.2)$$

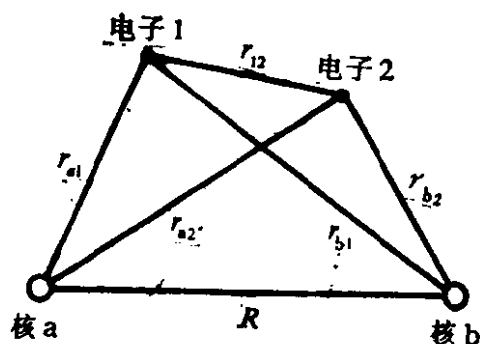


图 1.2 氢分子相互作用示意图

这样,当不考虑两个原子间的相互作用时,两个氢原子系统的电子波函数应为

$$\Psi_I = \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \quad (1.2.3)$$

但是,如果两个氢原子互相靠近,成为一个氢分子,由于电子的全同性,便不能确认哪一个电子属于原子 a , 哪一个电子属于原子 b 。因此两个

氢原子组成的系统还同样地存在着另一个波函数

$$\Psi_{II} = \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) \quad (1.2.4)$$

Ψ_I 和 Ψ_{II} 都满足下列的薛定谔方程:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_0 \Psi_I &= 2E_0 \Psi_I \\ \hat{H}_0 \Psi_{II} &= 2E_0 \Psi_{II} \end{aligned} \right\} \quad (1.2.5)$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \quad (1.2.6)$$

为两个孤立氢原子的共同哈密顿量。其实，由于两个电子的坐标 r_{a1} 和 r_{b2} 互换时哈密顿量 $\hat{H}_0$ 保持不变，所以该系统存在着两个波函数 Ψ_I 和 Ψ_{II} 则是必然的。因此，这样两个氢原子所组成的系统的波函数应为 Ψ_I 和 Ψ_{II} 的线性组合：

$$\left. \begin{aligned} u_S &= \Psi_I + \Psi_{II} \\ u_A &= \Psi_I - \Psi_{II} \end{aligned} \right\} \quad (1.2.7)$$

前者是对称的，后者是反对称的。两者是简并的，对应于同一能量 $2E_0$ 。

现在我们讨论氢分子问题。在略去电子的自旋与轨道以及自旋与自旋之间的磁耦合作用后，氢分子系统的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R} \\ &\quad - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{(1)} \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

其中

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}$$

为两个原子之间的相互作用哈密顿量。一般有， $\hat{H}^{(1)} \ll \hat{H}_0$ ，因此可把 $\hat{H}^{(1)}$ 作为氢分子系统中的微扰项，而基态波函数取为两个氢原子的波函数。由于我们略去了轨道与自旋之间的耦合作用，所以其基态波函数可以描写为轨道波函数与自旋波函数的乘积：

$$\Phi = Cu\chi \quad (1.2.9)$$

其中 C 为归一化常数， u 为两个电子的轨道波函数， χ 为两个电子的自旋波函数。按照电子系统的波函数应为反对称波函数的要求， Φ 应有如下形式

$$\begin{aligned} \Phi_I &= C_I u_S \chi_A = C_I [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)] \\ &\quad \cdot \chi_A(S_{z1}, S_{z2}) \end{aligned} \quad (1.2.10a)$$