

Физика магнитных явлений

Иосиф Давидович Токман

8 Обменная энергия

У нас была формула, которая описывает взаимодействие электронов в низком порядке по скорости. Т.е. влияние орбитального движения одного электрона на орбитальное движение другого.

Самая простая система - атом. Но ещё мы должны рассматривать обменное взаимодействие. При этом такое взаимодействие - должно учитывать тождественность частиц - симметрию гамильтониана при перестановке одинаковых частиц. На самом деле все это имеет корни в квантовой электродинамике.

Мы считали спин-спиновое взаимодействие. И оказалось, что например железо должно терять магнитные свойства при нагреве всего в пару градусов, если учитывать только спин - спиновое взаимодействие.

Был простейший пример - почти атом гелия. Для него запишем одноэлектронные волновые функции:

$$\psi_{n\uparrow}(\vec{r}_{1,2}) = \psi(\vec{r}_{1,2} - \vec{R}_n) \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}_{1,2} = \psi_n(\vec{r}_{1,2}) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}_{1,2}; \quad (1)$$

И аналогично для другого центра m , и полностью аналогично, кроме спиновой части, для обратного спина: $\psi_{m\uparrow}(\vec{r}_{1,2}), \psi_{n\downarrow}(\vec{r}_{1,2}), \psi_{m\downarrow}(\vec{r}_{1,2})$. Здесь и ниже индексы m, n обозначают как центрированность волновых функций, так и какие-то квантовые числа. При этом координатные части таких волновых функций удовлетворяют уравнениям Шредингера:

$$\left(\frac{\hat{p}_{1,2}^2}{2m} + U(\vec{r}_{1,2} - \vec{R}_n)\right)\psi_n(\vec{r}_{1,2}) = \hat{H}_n(\vec{r}_{1,2})\psi_n = E_{0n}\psi_n; \quad (2)$$

И полностью аналогично для индекса m . При этом ψ_n, ψ_m - точные координатные волновые функции, соответствующие состояниям, при $|\vec{R}_n - \vec{R}_m| \rightarrow \infty$ - т.е. при отсутствии взаимодействия систем.

Из этих функций составим двухэлектронные функции, которые будем использовать в качестве функций нулевого приближения. В полной аналогии с тем, что мы уже делали.

Получаем одну функцию, являющуюся спиновым синглетом, и имеющую нулевой полный спин:

$$\Phi_{sin} = \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi_a(1, 2); \quad (3)$$

А также триплетные функции, имеющие разные спины $+1, 0, -1$:

$$\Phi_{tri}^{+1} = \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi_s^{+1}(1, 2); \quad (4)$$

$$\Phi_{tri}^0 = \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi_s^0(1, 2); \quad (5)$$

$$\Phi_{tri}^{-1} = \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi_s^{-1}(1, 2); \quad (6)$$

А как устроены симметричные и антисимметричные пространственные части? В данном случае так:

$$\Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+|l|^2)}}(\psi_n(r_1)\psi_m(r_2) + \psi_n(r_2)\psi_m(r_1)); \quad (7)$$

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-|l|^2)}}(\psi_n(r_1)\psi_m(r_2) - \psi_n(r_2)\psi_m(r_1)); \quad (8)$$

А спиновые части в точности совпадают с тем, что мы писали для случая атома гелия. Дадим определению коэффициенту l - это интеграл перекрытия волновых функций:

$$l = \int \psi_n^* \psi_m d^3\vec{r}; \quad (9)$$

Очевидно, что m, n - соответствуют разным центрам. Т.е. мы исключили из рассмотрения состояния, когда электроны находятся на одном центре. Эти состояния давали бы чрезмерно большую энергию возмущения $e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Используя такие приближенные функции, вычислим приближенные значения энергии, им соответствующие. Тогда получим:

$$E_{s(a)} = \int \Phi_{s(a)}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Phi_{s(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}; \quad (10)$$

Тогда получим для антисимметричной части:

$$E_a = E_{0n} + E_{0m} + \frac{K - A}{1 - |l|^2}; \quad (11)$$

А для симметричного получим:

$$E_s = E_{0n} + E_{0m} + \frac{K + A}{1 + |l|^2}; \quad (12)$$

Тогда у нас получается "довесок" к энергиям одноэлектронных состояний. При этом введены следующие обозначения:

$$K = \int |\psi_n(\vec{r})|^2 U(\vec{r} - \vec{R}_m) d^3\vec{r} + \int |\psi_m(\vec{r})|^2 U(\vec{r} - \vec{R}_n) d^3\vec{r} + \int |\psi_n(\vec{r}_1)|^2 |\psi_m(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}; \quad (13)$$

Т.е. K - описывает энергию взаимодействия электронов с противоположными центрами и между собой.

А другая компонента:

$$A = l^* \int \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}_n) d^3\vec{r} + l \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}_m) d^3\vec{r} + \int \psi_m^*(\vec{r}_1) \psi_n^*(\vec{r}_2) \psi_m(\vec{r}_2) \psi_n(\vec{r}_1) \frac{e^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}; \quad (14)$$

Используя это вычислим энергии состояний с сонаправленным расположением спина и с противоположенным спином.

$$E_s - E_a = 2 \frac{A - K|l|^2}{1 - |l|^4} = 2J_{ex}; \quad (15)$$

Важно, что величина энергии обменного взаимодействия может быть как положительной, так и отрицательной. В принципе это может послужить основой определения того, - будет ли основное состояние ферромагнитным или антиферромагнитным.

В отсутствии перекрытия отсутствует и обмен:

$$E_s \rightarrow_{l \rightarrow 0, A \rightarrow 0} E_a; \quad (16)$$

Замечание: в случае 2-х центров $E_0 \approx J_{ex}$.

Учет спинов электронов приводит к тому, что энергия системы электронов даже в нерелятивистском приближении (когда сам гамильтониан не зависит от спиновых переменных оказывается зависящей от спина). А именно - благодаря принципу Паули координатная часть ВФ (ее симметрия) оказывается зависящей от спина (неявно). Но вид координатной части волновой функции как раз и определяет величину Кулоновской энергии системы электронов.

Раньше мы выписывали полный спин системы, когда говорили о термах атомов. Это было сделано именно для учёта такой неявной зависимости от спина. Компануя пространственную часть со спиновой, в случае только кулоновского взаимодействия мы должны получить нечто, зависящее от спина.

А в случае 3-х электронных функций мы будем получать почти то же самое, только работать будем с детерминантами 3 на 3.

9 Магнитный момент электрона

Вернемся к гамильтониану уравнения Паули:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\vec{\sigma}} \vec{\mathcal{H}}; \quad (17)$$

Можно раскрыть это как:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\hat{\vec{p}} \vec{A} + \vec{A} \hat{\vec{p}}) + \frac{e^2}{2mc} \vec{A}^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\vec{\sigma}} \vec{\mathcal{H}}; \quad (18)$$

Если мы выберем калибровку:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{\mathcal{H}} \times \vec{r}]; \quad (19)$$

То сможем ещё упростить уравнение Паули:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \vec{\mathcal{H}} [\vec{r} \times \hat{\vec{p}}] - \frac{e\hbar}{mc} \hat{\vec{s}} \vec{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \vec{\mathcal{H}} \hat{\vec{l}} - \frac{e\hbar}{mc} \hat{\vec{s}} \vec{\mathcal{H}} \quad (20)$$

В таком случае можем написать в ещё более красивой форме, приведя к одному виду:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{|e|\hbar}{2mc} (\hat{\vec{l}} + 2\hat{\vec{s}}) \vec{\mathcal{H}}; \quad (21)$$

Отсюда видно, что орбитальному моменту электрона соответствует магнитный момент:

$$\hat{\vec{\mu}}_l = -\frac{|e|\hbar}{2mc} \hat{\vec{l}}; \quad (22)$$

Задача: Задача после §67 ЛЛЗ. С 3 p электронами. Найти полную волновую функцию.

Спиновому моменту также соответствует какой-то магнитный момент:

$$\hat{\mu}_s = -\frac{|e|\hbar}{mc}\hat{s}; \quad (23)$$

Таким образом полный магнитный момент электрона \hat{J} соответствует магнитный момент:

$$\hat{\mu}_j = \frac{|e|\hbar}{2mc}(\hat{l} + 2\hat{s}); \quad (24)$$

Можно это немного упростить введя обозначение магнетона Бора:

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}; \quad (25)$$

Если рассматривать электронную оболочку атома, то аналогично имеем:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B(\hat{L} + 2\hat{S})\vec{H}; \quad (26)$$

Поэтому магнитный момент электронной оболочки, связанный с орбитальным моментом:

$$\hat{\mu}_L = -\mu_B\hat{L}; \quad (27)$$

В таком случае вводится параметр:

$$\mu_L = \mu_B\sqrt{L(L+1)}; \quad (28)$$

Аналогично и со спином:

$$\hat{\mu}_S = -\mu_B 2\hat{S}; \quad (29)$$

Что порождает параметр:

$$\mu_S = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}; \quad (30)$$

Из этого следует, что:

$$g_L \equiv 1 = \frac{|\vec{M}_L|}{\hbar|\vec{L}|} \frac{2mc}{|e|}; \quad (31)$$

Спиновое же движение характеризуется:

$$g_S \equiv 2 = \frac{|\vec{M}_S|}{\hbar|\vec{S}|} \frac{2mc}{|e|}; \quad (32)$$

Очевидно, что и для полного магнитного момента, и для полного момента можно ввести соответствующее магнито- механическое соотношение. Будем считать, что справедлива L , S связь, т.е. L , S (по модулю) являются хорошими интегралами движения. Это значит что в стационарном состоянии они хорошо определены. А в свою очередь J , J_z - определены точно.

Кроме того будем считать, что ось z - по какой то причине выделена. Тогда можно написать для такого стационарного состояния:

$$\langle \hat{L} \hat{J} \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{J}^2 + \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \rangle = \frac{1}{2} (J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)); \quad (33)$$

И полностью аналогично для спина:

$$\langle \hat{S} \hat{J} \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2 \rangle = \frac{1}{2} (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)); \quad (34)$$

Все эти средние - для удобного нам стационарного состояния. Тогда в рамках векторной модели мы получаем, что:

$$\langle \cos(\hat{L}; \hat{J}) \rangle = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)J(J+1)}}; \quad (35)$$

$$\langle \cos(\hat{S}; \hat{J}) \rangle = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2\sqrt{S(S+1)J(J+1)}}; \quad (36)$$

Тогда мы можем представить, что вектор \vec{J} - складывается из векторов \vec{S} , \vec{L} , которые "крутятся вокруг" \vec{J} . Сам же вектор \vec{J} - прецессирует вокруг оси z с фиксированным \vec{J}_z .

Из этой векторной модели можем найти проекцию на ось \vec{J} :

$$\langle \vec{M}_L \rangle_{\vec{J}} = -\mu_B \sqrt{L(L+1)} \langle \cos(\hat{L}; \hat{J}) \rangle = -\mu_B \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}}; \quad (37)$$

Полностью аналогично и для спиновой части:

$$\langle \vec{M}_S \rangle_{\vec{J}} = -2\mu_B \sqrt{s(s+1)} \langle \cos(\hat{S}; \hat{J}) \rangle = -\mu_B \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{\sqrt{J(J+1)}}; \quad (38)$$

Таким образом получаем, что каждая из компонент магнитного момента в проекции на \vec{J} дает вклад в полный момент:

$$M_J \equiv \langle \vec{M} \rangle_{\vec{J}} = \langle \vec{M}_L \rangle_{\vec{J}} + \langle \vec{M}_S \rangle_{\vec{J}}; \quad (39)$$

В таком случае мы получаем по итогу:

$$N_J = -\mu_B \underbrace{\left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)}_{g_J} \sqrt{J(J+1)}; \quad (40)$$

А само g_J - называется фактором Ланде. Это полный аналог магнитомеханических соотношений. То, что $g_S \neq g_L$ - называется гиромагнитной аномалией спина. Из-за этой аномалии вектора \vec{M}_J , \vec{J} - не коллинеарны, в отличие от \vec{M}_L , \vec{L} и \vec{M}_S , \vec{S} .

Замечание: по поводу спинового магнетизма ядер, можно заметить следующее: в формуле для магнетона Бора можно подставить массу протона и получим ядерный магнетон:

$$\mu_n = \frac{|e|\hbar}{2m_p c} \approx \frac{1}{1836} \mu_B; \quad (41)$$

В этом причина малости ядерного магнитного момента, в сравнении с магнетизмом электронной оболочки.

Мы узнали, что отдельные атомы не обладают нескомпенсированным магнитным моментом. Стало понятно, что произойдет, если эти атомы выстроены в цепочку. Теперь можно перейти к коллективным явлениям.

10 Спиновой обменный оператор Дирака. Взаимодействие Ван-Флека-Гейзенберга.