

Физика магнитных явлений

Иосиф Давидович Токман

8 Атом

Атомы есть и их не нужно искусственно создавать. Поскольку они нас всюду окружают, то к ним прикован пристальный интерес. Какое отношение это имеет к магнетизму?

Какие предположения мы делали на счет его природы? Для начала можно предположить отсутствие взаимодействия электронов друг-с другом и спиновое взаимодействие с ядром.

Почему мы можем так сделать? Потому что можно на время пренебречь релятивистскими эффектами, которыми и является спин.

Рассмотрение конкретных атомов начато с Be . Далее можно рассмотреть атом Al ($z = 13$). У нас есть 3 квантовых числа: n , l , m , s .

- $1s^2$ - два электрона с разным спином (как и всегда),
- $2s^2$ - $n = 2$, $l = 0$, 2 электрона,
- $2p^6$ - $n = 2$, $l = 1$, 6 электронов,
- $3s^2$ - $n = 3$, $l = 0$, 2 электрона,
- $3p$ - $n = 3$, $l = 1$, $n = 1$, 1 электрон

Основной терм связан именно с внешним электроном $^2P_{1/2}$. А вообще как определяется: $^{2s+1}(L)_J$, где $L = P, S, D, F, \dots$ орбитальное квантовое число, S - спин, J - полный момент.

Другой пример Fe ($z = 26$) - железо:

- $1s^2$,
- $2s^2$
- $2p^6$,
- $3s^2$,
- $2p^6$,
- $3d^6$,
- $4s^2$

Вопрос - почему мы, не заполнив d орбиталь перешли на следующую s орбиталь? Потому что это более энергетически выгодная ситуация. Сейчас мы запишем соответствующий основной терм: 5D_4 , который соответствует $s = 2$, $L = 2$, $J = 4$. Этот терм отвечает самой низкой энергии.

Рассмотренный выше подход: складываются в \vec{L} - орбитальные моменты электронов, в \vec{S} - собственные моменты электронов, а полный момент $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ соответствует связи Рассел-Сандерса, т.н. LS связи. Такая связь называется нормальной она законна лишь в приближении отсутствия релятивистских эффектов, т.е. когда электро-статические взаимодействия существенно превышают релятивистские.

А если бы мы написали $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ - будет ли это точной записью взаимодействия? Нет, потому, что если у нас есть набор частиц, то оператор полного орбитального и собственного момента будет:

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{l}_i; \quad (1)$$

$$\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{s}_i; \quad (2)$$

Но почему мы можем их складывать? Дело в том, что полная волновая функция системы частиц: $\Phi(\vec{r}_i, \sigma_i, \forall i)$. Если мы захотим ее представить через волновые функции одночастичных состояний то получим какую-то символическую кашу:

$$\Phi \sim \phi_{l_1, s_1} \cdot \phi_{l_2, s_2} \dots; \quad (3)$$

Ни откуда не следует что эта функция будет собственной для наших операторов. Даже собственные числа одного электрона не могут быть получены.

А спин здесь вообще ни при чем - ибо мы забыли на релятивизм. Окажется, что для большинства атомов с высокой точностью это приближение будет справедливым.

А если посмотреть на релятивистский случай - всегда ли мы можем сказать что и спиновой оператор и орбитальный момент имеют конкретные значения? Очень не всегда. А "хорошим" квантовым числом является именно полный момент, а эти лишь приближенными.

Релятивистские взаимодействия можно учесть как поправку, в частности спин-орбитальное, как наиболее сильное. Для электронной оболочки можно учесть, сопоставив этому взаимодействию оператор:

$$\overline{\hat{V}_{sl}} = \overline{\sum_i \alpha_i \hat{l}_i \hat{s}_i}; \quad (4)$$

Это усреднение по всей электронной оболочке. Тогда с хорошей точностью:

$$\overline{\hat{V}_{sl}} \approx A \vec{L} \vec{S}; \quad (5)$$

Электростатические взаимодействия в основном определяют энергию оболочки с параметрами L, S . А спин-орбитальное взаимодействие $\hat{V}_{L,S}$ приводит к тому, что энергия становится "слабо"зависящей от взаимной ориентации L, S , таким образом $V_{L,S}$ - определяет **тонкую структуру** атомных уровней. Т.е. Уровни частично расщепляются, образуя мультиплеты.

Сколько при этом образуется состояний, отличающихся энергией? Т.е. сколько состояний можно скомпоновать из состояний с заданными L, S , но отличающихся J . Очевидно, что при $L \geq S$ - таких состояний найдется $2S + 1$, а если $S \geq L$ - тогда $2L + 1$. Такой подход хорошо иллюстрируется при помощи "векторной" модели атома - это иллюстративная классическая модель. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, в котором при постоянном \vec{J} вектора \vec{L} и \vec{S} складываются и прецессируют.

При этом выполняются коммутационные соотношения:

$$[\hat{V}_{LS}; \vec{J}^2] = 0; \quad (6)$$

$$[\hat{V}_{LS}; J_i] = 0; \quad (7)$$

$$[\hat{V}_{LS}; \vec{S}^2] = 0; \quad (8)$$

$$[\hat{V}_{LS}; \vec{L}^2] = 0; \quad (9)$$

$$[\hat{V}_{LS}; S_i] \neq 0; \quad (10)$$

$$[\hat{V}_{LS}; L_i] \neq 0; \quad (11)$$

Оценки величины A показывают, что $A \sim Z^2$ - таким образом по мере увеличения порядкового номера атома релятивистские взаимодействия квадратично растут, а LS схема становится всё менее правдоподобной.

Т.е. для тяжёлых атомов, когда релятивистские взаимодействия сравнимы с электростатическими для отдельного электрона l, s - являются "плохими" квантовыми числами, а сравнительно "Хорошим" в этом случае является квантовое число $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.

А полный момент \vec{J} складывается из \vec{j} отдельных электронов. Такая схема называется jJ связью.

9 Понятие об "обменной" энергии

Если мы говорим про малый релятивизм, то мы говорим о присутствии в операторе Гамильтониана только слагаемых с кинетической энергией и потенциальной. Операторов спина в этом уравнении нет.

Отсутствие в гамильтониане спиновых операторов казалось бы лишь означает, что полная волновая функция системы электронов может быть записана через произведение 2-х функций - 1-а зависит только от координат частиц, другая - лишь от спиновых переменных частиц.

Ну и что?

Волновая функция системы тождественных частиц на самом деле должна обладать определённой симметрией по отношению к перестановке любой пары частиц. Т.е. операция замены $\xi_i \leftrightarrow \xi_j$ должны приводить к тому что волновая функция будет умножаться на ± 1 (бозоны и фермионы). Для фермионов это приводит к принципу Паули.

Сказанное выше есть следствие математического выражения принципа неразличимости (тождественности) частиц.

Задача: подумать над тем как экспериментально можно проверить принцип тождественности.

Заметим, что если частиц ≥ 2 волновая функция частиц вообще говоря не есть произведение функций, зависящих лишь от координат и функции, зависящей лишь от спина.

Принцип тождественности приводит к важным физическим следствиям. Например пусть у нас есть гамильтониан:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2)}_{\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} + \underbrace{U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}_{\hat{H}_{int}}; \quad (12)$$

Пусть n - нумерует одночастичные состояния гамильтониана:

$$\hat{H}'_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}); \quad (13)$$

Составим волновые функции, соответствующие стационарному состоянию с двухчастичным гамильтонианом, без взаимодействия $\hat{H}_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ собственные функции такого гамильтониана должны быть произведением двух частей - пространственной и спиновой.

Также такие функции должны быть:

- Антисимметричными
- Должно соответствовать ортонормированному базису.

Рассмотрим для начала координатную часть. Так как $\hat{H}_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$, то координатная часть может быть или симметричной:

$$\Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_n(r_1)\psi_m(r_2) + \psi_n(r_2)\psi_m(r_1)); \quad (14)$$

и соответствовать энергии $E_n + E_m$, или антисимметричной:

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_n(r_1)\psi_m(r_2) - \psi_n(r_2)\psi_m(r_1)); \quad (15)$$

Соответственно и спиновая часть также может быть или симметричной, или антисимметричной. Для антисимметричной $S = 0$:

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1/2}(1)\psi_{-1/2}(2) - \psi_{1/2}(2)\psi_{-1/2}(1)); \quad (16)$$

Кроме того могут быть и функции, отвечающие другим значениям полного спина:

$$\Phi_s^{+1} = \psi_{1/2}(1)\psi_{1/2}(2); \quad (17)$$

Что соответствует $S = 1$, $S_z = 1$, или например:

$$\Phi_s^0 = \psi_{1/2}(1)\psi_{1/2}(2); \quad (18)$$

Соответствует $S = 1$, $S_z = 0$, а также:

$$\Phi_s^{-1} = \psi_{1/2}(1)\psi_{-1/2}(2); \quad (19)$$

При всем при этом:

$$S_z\psi_{1/2,-1/2} = \pm\frac{1}{2}\psi_{1/2,-1/2}; \quad (20)$$

Используя это мы можем составить полные антисимметричные функции. Построим синглетную функцию:

$$\Phi_{sin} = \Phi_s(r_1, r_2)\Phi_a(1, 2); \quad (21)$$

Для триплета:

$$\Phi_{tri}^{+1} = \Phi_a(r_1, r_2)\Phi_s^{+1}(1, 2); \quad (22)$$

$$\Phi_{tri}^0 = \Phi_a(r_1, r_2)\Phi_s^0(1, 2); \quad (23)$$

$$\Phi_{tri}^{-1} = \Phi_a(r_1, r_2) \Phi_s^{-1}(1, 2); \quad (24)$$

Все триплетные функции соответствуют одной и той же энергии, если мы пренебрежем H_{int} .

В состоянии синглета спины пары электронов противоположны. Теперь учтем H_{int} по теории возмущений. В первом приближении нам нужно вычислить матричные элементы:

$$\langle \Phi_{sin} | \hat{H}_{int} | \Phi_{sin} \rangle = \langle H_{int} \rangle(\uparrow\downarrow) = \langle (\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)) | U(|r_1 - r_2|) | (\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)) \rangle + \langle (\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)) | U(|r_1 - r_2|) | (\psi_n(r_2)\psi_m(r_1)) \rangle; \quad (25)$$

В таком случае полный матричный элемент:

$$\langle \hat{H}_{int} \rangle(\uparrow\downarrow) = E_0 + J'_{ex}; \quad (26)$$

А что получается с триплетом?

$$\langle \Phi_{tri} | \hat{H}_{int} | \Phi_{tri} \rangle = \langle H_{int} \rangle(\uparrow\downarrow) = \langle (\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)) | U(|r_1 - r_2|) | (\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)) \rangle - \langle (\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)) | U(|r_1 - r_2|) | (\psi_n(r_2)\psi_m(r_1)) \rangle; \quad (27)$$

А энергия:

$$\langle \hat{H}_{int} \rangle(\uparrow\downarrow) = E_0 - J'_{ex}; \quad (28)$$

Т.е. поправка тоже кулоновская. Т.е. Один электрон с координатой r_1 в состоянии n, а другой с r_2 - в состоянии m. При этом оба электрона в обоих состояниях одновременно. J_{ex} - называется обменным интегралом.

Если бы $J_{ex} > 0$ Тогда $H_{int}(\uparrow\uparrow) < H_{int}(\uparrow\downarrow)$, тогда сонаправленная конфигурация была бы более энергетически выгодной. Это соответствовало ферромагнитному упорядочению спинов.

В случае, если $J_{ex} > 0$, тогда $H_{int}(\uparrow\uparrow) > H_{int}(\uparrow\downarrow)$ соответствовало бы антиферромагнитному упорядочению. Но легко показать, что:

$$J'_{ex} = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{grad} \phi \mathbf{grad} \phi^* dr > 0; \quad (29)$$

Где введено обозначение:

$$\phi(\vec{r}) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1) \psi_m(\vec{r}_1) \frac{e d\vec{r}_1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|}; \quad (30)$$

Эта модель качественно хорошо описывает ситуацию, когда оба электрона принадлежать одному и тому же атому. очевидно, что рассматриваемая модель хороша в той мере, в какой хорошо работает теория возмущений, т.е. удачно выбрано невозмущенное состояние.

Модель, например хорошо описывает атом.

Задача: рассмотреть атом гелия.

Примечание: если ψ_n, ψ_m , принадлежат атому, то $E_0 \sim J'_{ex}$.

А теперь попробуем рассмотреть задачу, когда 2-а электрона принадлежат разным атомам.

Соответствующий гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + U(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) + U(\vec{r}_1 - \vec{R}_2) + U(\vec{r}_2 - \vec{R}_1) + U(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}; \quad (31)$$

Здесь $R_{1,2}$ - координаты ядер атомов.