

Такие волновые функции образуют подпространство в пространстве волновых функций общей многоэлектронной задачи, но зато, ограничившись этим подпространством, можно поставить задачу, которую мы в состоянии решить. Было показано, что погрешности, возникающие в результате введенных ограничений, имеют порядок величины $1/N$, где N — число электронов.

В подпространстве парных состояний, описываемых функциями вида (L.16), оказывается допустимым считать все матричные элементы оператора \mathcal{U} равными между собой. Тогда, в полной аналогии с полученным ранее решением (L.12), мы получим спектр, в котором один энергетический уровень, отвечающий основному состоянию, отделен от возбужденных состояний энергетической щелью E_g .

В нашем рассмотрении мы пренебрегали кинетической энергией невозмущенных электронов ¹⁾ (так что исходные состояния вырождены), но в теории БКШ показано, что учет кинетической энергии не разрушает энергетическую щель.

М. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МАГНЕТИЗМА

Квантовая теория диамагнетизма одноядерных систем. Из Приложения I [выражение для гамильтониана (I.18)] мы знаем, что при наличии магнитного поля в гамильтониан следует добавить член с вектор-потенциалом магнитного поля:

$$\mathcal{H} = \frac{ie\hbar}{2mc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2, \quad (M.1)$$

который в случае атомных электронов можно считать малым возмущением. Если магнитное поле однородно и направлено вдоль оси z , то для компонент \mathbf{A} имеем:

$$A_x = -\frac{1}{2} yB, \quad A_y = \frac{1}{2} xB, \quad A_z = 0. \quad (M.2)$$

Тогда выражение для оператора возмущения (M.1) примет вид:

$$\mathcal{H}' = \frac{ie\hbar B}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (M.3)$$

Первый член в правой части пропорционален z -компоненте орбитального момента количества движения L_z , если \mathbf{r} (радиус-вектор электрона) отсчитывать от центра ядра атома. В случае одноядерной системы этот член дает вклад только в парамагнетизм. Второй член в случае системы со сферически симметричным распределением заряда дает вклад в энергию возмущения, в первом приближении равный

$$E' = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle r^2 \rangle. \quad (M.4)$$

Для магнитного момента, обусловленного этим возмущением, имеем:

$$\mu = -\frac{\partial E'}{\partial B} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2} B. \quad (M.5)$$

¹⁾ Это приближение называют приближением сильной связи.

Этот результат находится в согласии с классическим результатом. Более детальное рассмотрение этого вопроса читатель может найти в монографии Ван-Флека [23].

Температурно-независимый парамагнетизм. Рассмотрим атомную или молекулярную систему, которая в основном состоянии не обладает магнитным моментом и поэтому можно считать, что диагональный матричный элемент оператора магнитного момента μ_z равен нулю.

Предположим, что недиагональный матричный элемент $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$ оператора μ_z , связывающий основное состояние 0 с возбужденным состоянием s , соответствует энергии $\Delta = E_s - E_0$, отсчитываемой вверх от уровня энергии основного состояния (E_0). Тогда стандартная теория возмущений в случае слабых полей ($\mu_z B \ll \Delta$) даст для волновой функции основного состояния следующее выражение:

$$\psi'_0 = \psi_0 + \frac{B}{\Delta} \langle s | \mu_z | 0 \rangle \psi_s, \quad (M.6)$$

а для волновой функции возбужденного состояния — выражение

$$\psi'_s = \psi_s - \frac{B}{\Delta} \langle 0 | \mu_z | s \rangle \psi_0. \quad (M.7)$$

Соответственно возмущенному основному состоянию будет отвечать момент

$$\langle 0' | \mu_z | 0' \rangle \approx 2B |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2 / \Delta, \quad (M.8)$$

а верхнему состоянию — момент

$$\langle s' | \mu_z | s' \rangle \approx -2B |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2 / \Delta. \quad (M.9)$$

Представляют интерес два частных случая:

а) Случай $\Delta \ll k_B T$. Относительный избыток частиц на основном уровне (по сравнению с возбужденным) приближенно равен $N\Delta/2k_B T$, а для соответствующей намагниченности получим:

$$M = \frac{2B |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta} \cdot \frac{N\Delta}{2k_B T}, \quad (M.10)$$

откуда имеем для восприимчивости:

$$\chi = \frac{N |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{k_B T}. \quad (M.11)$$

Здесь N — число частиц в единице объема. Вклад (M.11) имеет обычный вид закона Кюри, хотя здесь механизм намагничивания сводится к поляризации состояний системы, в то время как трактовка, основанная на представлении о системе свободных спинов, отвечает механизму намагничивания, отвечающему перераспределению ионов по спиновым состояниям. Отметим, что в этом случае величина расщепления Δ не входит в выражение для восприимчивости (M.11).

б) Случай $\Delta \gg k_B T$. В этом случае почти все частицы находятся в основном состоянии, и поэтому

$$M = \frac{2NB |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta}. \quad (M.12)$$

Восприимчивость

$$\chi = \frac{2N |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta}. \quad (M.13)$$

не зависит от температуры. Этот вклад в восприимчивость известен под названием ван-Флекковского парамагнетизма.

Замораживание орбитального момента количества движения внутрикристаллическими электрическими полями. Рассмотрим электрон с орбитальным квантовым числом $L = 1$, движущийся вокруг ядра; пусть вся система находится в неоднородном внутрикристаллическом электрическом поле. Мы будем пренебрегать наличием спина у электрона.

В кристалле ромбической симметрии (см. гл. 1) заряды соседних ионов будут создавать в месте нахождения ядра статическое электрическое поле, потенциал которого V определяется выражением

$$eV = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2, \quad (\text{M.14})$$

где A и B — константы. Это выражение есть полином от x , y , z наименьшей степени, удовлетворяющий уравнению Лапласа $\nabla^2 V = 0$ и совместимый с симметрией кристалла.

В свободном пространстве основное состояние трехкратно вырождено и ему отвечают магнитные квантовые числа $m_l = 1, 0, -1$. В магнитном поле этот трехкратно вырожденный уровень расщепляется на три уровня, причем энергетические интервалы между образовавшимися уровнями будут пропорциональны величине поля B . Это пропорциональное полю расщепление является причиной обычной парамагнитной восприимчивости свободного иона. В кристалле картина может быть иной. Для описания основного невозмущенного состояния иона возьмем три волновые функции:

$$U_x = xj(r), \quad U_y = yj(r), \quad U_z = zj(r). \quad (\text{M.15})$$

Эти волновые функции ортогональны и мы будем считать их также и нормированными. Можно показать, что каждая из функций (M.15) обладает следующим свойством:

$$\mathcal{L}^2 U_i = L(L + 1) U_i = 2U_i, \quad (\text{M.16})$$

где \mathcal{L}^2 — оператор квадрата орбитального момента количества движения (в единицах \hbar). Результат (M.16) подтверждает, что выбранные волновые функции действительно являются p -функциями, поскольку отвечают $L = 1$.

Если мы вычислим матричные элементы оператора возмущения, используя волновые функции U_i , то заметим, что отличным от нуля будут лишь диагональные матричные элементы, поскольку в силу симметрии функций U_i все недиагональные матричные элементы равны нулю:

$$\langle U_x | eV | U_y \rangle = \langle U_x | eV | U_z \rangle = \langle U_y | eV | U_z \rangle = 0. \quad (\text{M.17})$$

Действительно, рассмотрим, например, первый из них:

$$\langle U_x | eV | U_y \rangle = \int xy |j(r)|^2 \{Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2\} dx dy dz. \quad (\text{M.18})$$

Видно, что подынтегральная функция является четной по x (а также по y) и, следовательно, интеграл должен быть равен нулю. Тогда энергетические уровни даются диагональными матричными элементами:

$$\langle U_x | eV | U_x \rangle = \int |j(r)|^2 \{Ax^4 + By^2x^2 - (A + B)z^2x^2\} dx dy dz = A(I_1 - I_2), \quad (\text{M.19})$$

где

$$I_1 = \int |f(r)|^2 x^4 dx dy dz, \quad I_2 = \int |f(r)|^2 x^2 y^2 dx dy dz. \quad (M.20)$$

Аналогично получим:

$$\langle U_y | eV | U_y \rangle = B(I_1 - I_2), \quad \langle U_z | eV | U_z \rangle = -(A + B)(I_1 - I_2). \quad (M.21)$$

Этим трем собственным состояниям во внутрикристаллическом поле соответствуют атомные p -функции; угловая зависимость этих функций такова, что каждая из них простирается соответственно вдоль осей x , y и z .

Орбитальный момент, отвечающий каждому из уровней, равен нулю, поскольку

$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0.$$

Этот результат и известен как «замораживание» орбитальных моментов. Это состояние обладает, однако, полным моментом количества движения, поскольку оператор \mathcal{L}^2 диагонален и дает $L = 1$, но пространственные компоненты момента не являются интегралами движения и среднее их значение во времени в первом приближении равно нулю.

Следовательно, компоненты орбитального магнитного момента в том же приближении тоже равны нулю. Роль внутрикристаллического поля в процессах «замораживания» состоит в том, что оно расщепляет первоначально вырожденные уровни на «немагнитные» подуровни, энергетические интервалы между которыми оказываются значительно больше μB , так что магнитное поле оказывается лишь слабым возмущением по сравнению с внутрикристаллическим полем.

В кристаллах кубической симметрии потенциал в узлах решетки не содержит членов типа тех, что стоят в (M.14), т. е. квадратов координат электронов. Поэтому основное состояние иона с одним p -электроном (или с одним вакантным местом в p -оболочке) будет трехкратно вырожденным. Однако энергия иона будет уменьшаться при смещении иона относительно его окружения, создавая тем самым кубический потенциал типа (M.14). Такое смещение известно как *эффект Яна — Теллера*. Этот эффект часто оказывается значительным и играет важную роль, например, в кристаллах, содержащих ионы ¹) Mn^{3+} и Cu^{2+} , или при рассмотрении явлений, связанных с наличием дырок в кристаллах галогенидов серебра и щелочных металлов.

¹) См. книгу Оргеля [24]. Обширная библиография имеется в статье [25].