16. Elektronernas magnetiska växelverkan

Paulipricipen, enligt vilken vågfunktionen för fermionsystem bör vara antisymmetrisk vid utbyte av partikelkoordinater, implicerar att den effektiva växelverkan mellan två elektroner är beroende av deras spinn.

Betrakta ett tvåelektronsystem bundet till joner vid $\vec{R}_1$ och $\vec{R}_2$. Om växelverkan mellan elektronerna lämnas obeaktad blir Schrödingerekvationen

$$(h_1 + h_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$

med

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{|r_i - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_2|}, i = 1, 2.$$

Beteckna 1-elektronvågfunktionerna $\psi_n(\vec{r})$ så att

$$h_i\psi_m(\vec{r}_i) = \varepsilon_m\psi_m(\vec{r}_i).$$

Antag att de lägsta radiella energierna är ε_0 och ε_1 och motsvarande egenfunktioner är $\psi_0(\vec{r})$ och $\psi_1(\vec{r})$.

Tvåpartikelsystemets lägsta energitillstånd beskrivs då av kombinationerna

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2)\chi_{1m}.$$

Här är χ_{00} spinn singlett-tillståndet

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[| + - > -| - + >]$$

och χ_{1m} ett av de 3 spinn triplett-tillståndena

$$\chi_{11} = | + + >,$$
$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[| + - > +| - + >],$$
$$\chi_{1-1} = | - - > .$$

Energin för ψ_s-tillståndet är $2\varepsilon_0$ och den för ψ_t-tillståndet $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$. Enligt ett allmänt teorem är singlett-tillståndets energi alltid lägre än triplett-tillståndets energi. I detta fall är

$$E_s = E_t = \varepsilon_0 - \varepsilon_1 < 0.$$

Den repulsiva växelverkan mellan elektronerna leder till en ökning av värdena $2\varepsilon_0$ och $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ för E_s och E_t. I lägsta ordningens störningsteori fås

$$\Delta E_s = e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_0(\vec{r}_1)|^2 |\psi_0(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

och

$$\Delta E_t = e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$
$$\{|\psi_0(\vec{r}_1)|^2 |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 - \psi_0^*(r_1)\psi(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_0(\vec{r}_1)\}.$$

De olika energivärdena för spinn singlett- och triplett-tillståndena kan sammanfattas med energioperatorn

$$H_{spin} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2,$$

där $\vec{S}_1$ och $\vec{S}_2$ är spinn-operatorerna för de två elektronerna. Detta följer av att

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 &= \frac{1}{2}[(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2] \\ &= \frac{1}{2}[S_{TOT}(S_{TOT} + 1) - \frac{3}{2}], \end{aligned}$$

så att $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$ blir $-3/4$ för $S_{TOT} = 0$ och $+1/4$ för $S_T = 0$.

Den konstanta spinn-oberoende termen $(E_s + 3E_t)/4$ kan elimineras genom en förskjutning av energiskalan. Spinn-växelverkan kan då sammanfattas som

$$H_{spin} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

där $J = E_s - E_t$. J kallas "utbytesintegralen" (exchange integral).

Där är naturligt att generalisera denna spinn operator till mångelektron-system som

$$H_{spin} = -\sum J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Denna Hamiltonoperator kallas Heisenbergmodellen, och används som utgångspunkt för beskrivningen av ferromagnetism.

Electrongasens ferromagnetism

I Hartree-Fock-approximationen är energin i en elektrongas

$$E = N[\frac{3}{5}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_F a_0)]Ry,$$

med $1Ry \equiv e^2/2a_0 = 13.6eV$.

Ifall elektronerna med motsatta spinnriktningar betraktas som skilda system med partikeltalen $N_\uparrow$ och $N_\downarrow$ blir energierna för dessa subsystem

$$E_\uparrow = N_\uparrow[\frac{3}{5}(k_\uparrow a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_\uparrow a_0)]Ry,$$
$$E_\downarrow = N_\downarrow[\frac{3}{5}(k_\downarrow a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_\downarrow a_0)]Ry.$$

Summan av dessa energier ger elektrongasens sammanlagda energi

$$E = E_\uparrow + E_\downarrow.$$

Elektrontätheten är

$$\frac{N}{V} = \frac{N_\uparrow}{V} + \frac{N_\downarrow}{V} = \frac{k_\uparrow^3}{6\pi^2} + \frac{k_\downarrow^2}{6\pi^2} = \frac{k_F^2}{3\pi^2}.$$

I normal jämvikt gäller givetvis att $N_\uparrow = N_\downarrow$, så att elektrongasen är inte ferromagnetisk. Systemet har olika antal elektroner med spinn upp och spinn ned ($N_\uparrow \neq N_\downarrow$) ifall detta är energetiskt fördelaktigt. I en sådan situation har systemet en magnetisering

$$M = -g\mu_B \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{V},$$

och systemet är ferromagnetiskt - dvs. $M \neq 0$ också i frånvaron av ett yttre magnetiskt fält.

Ifall $N_\downarrow = N$ och $N_\uparrow = 0$ blir $E = E_\downarrow$ och $k_\downarrow = 2^{1/3}\, k_F$. Systemets energi är då

$$E = N[\frac{3}{5} 2^{2/3} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} 2^{1/3} (k_F a_0)]$$

I jämförelse med energin för det omagnetiserade tillståndet är den första termen multiplerad med $2^{2/3} = 1.59$ och den andra negativa termen multiplierad med $2^{1/3} = 1.26$. Detta betyder att för sådana små tätheter där utbytestermen dominerar det ferromagnetiska tillståndet har den lägsta energin. Transitionstätheten ges av energivalensekvationen

$$E(N_\uparrow = N_\downarrow) = E(N_\uparrow = 0, N_\downarrow = N),$$

som

$$k_F a_0 = \frac{5}{2\pi} \frac{1}{2^{1/3} + 1},$$

eller

$$\frac{r_s}{a_0} = \frac{2\pi}{5} (2^{1/3} + 1) (\frac{9\pi}{4})^{1/3} = 5.45.$$

Denna schematiska beräkning är trots allt orealistisk då den inte beaktar avskärmningen i elektrongasen. Avskärmningen leder till den motsatta situationen att elektrongasen är ferromagnetisk vid stora tätheter och omagnetisk vid små tätheter vilket är mer realistiskt.