ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ 10.5

Το φαινόμενο του διαμαγνητισμού

Η πλήρης κβαντομηχανική θεωρία της αλληλεπίδρασης των ατόμων με το μαγνητικό πεδίο

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΗΛΙΟΥ

Παραμαγνητισμός, διαμαγνητισμός καί ἕνα θεώρημα... μή ὑπάρξεως.

Θά προσπαθήσομε τώρα νά συνδέσομε κάπως τήν προηγούμενη συζήτηση μέ τό γενικότερο ζήτημα τῆς μαγνητικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ἀτόμων παίρνοντας σάν ἀφορμή τό ἑξῆς πολύ φυσιολογικό ἐρώτημα: *Τί εἶναι τό ἄτομο τοῦ Ὑδρογόνου; Παραμαγνητικό ἤ διαμαγνητικό;* Σ' ἕνα πρῶτο στάδιο τό πρόβλημά μας δέν εἶναι παρά ἡ διευκρίνηση τοῦ νοήματος τῶν σχετικῶν ὅρων. Γιά τόν πρῶτο ὅρο, εὐτυχῶς, δέν τίθεται ζήτημα. *Παραμαγνητικά ὀνομάζονται ὅλα τά ἄτομα πού ἔχουν μή μηδενική μαγνητική ροπή στή βασική τους κατάσταση.* Ὅμως ὅταν εἶναι $\langle\mu\rangle = 0$ πρέπει νά διακρίνομε δύο περιπτώσεις

α) Ἡ πολωσιμότητα εἶναι θετική ($\alpha_M > 0$)

β) Ἡ πολωσιμότητα εἶναι ἀρνητική ($\alpha_M < 0$)

Στήν πρώτη περίπτωση ἡ ἐπαγόμενη διπολική ροπή $\langle\mu\rangle = \alpha_M B$ εἶναι ὁμόρροπη πρός τό ἐξωτερικό πεδίο, ἐνῶ στή δεύτερη ἀντίρροπη. Ἀντίστοιχα γιά τή μαγνητική διαπερατότητα

$$\mu = 1 + 4\pi\chi_M = 1 + 4\pi N\alpha_M \tag{24}$$

θἄναι $\mu > 1$ στήν πρώτη περίπτωση καί $\mu < 1$ στή δεύτερη. (Τό N στήν (24) παριστάνει τόν ἀριθμό τῶν ἀτόμων ἀνά cm^3, ἐνῶ τό $\chi_M = N\alpha_M$ εἶναι ἡ λεγόμενη *μαγνητική ἐπιδεκτικότητα* τοῦ ὑλικοῦ). Σημαντική εἶναι ἡ διαφορά ἀνάμεσα στίς δυό περιπτώσεις καί ὅσον ἀφορά τήν κίνησή τους σ' ἕνα ἀνομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Ἄν εἶναι $\alpha_M > 0$ τότε ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου μέσα στό πεδίο, $\Delta E = E^{(2)} = -\alpha_M B^2/2$, θά μειώνεται πρός τίς περιοχές ἰσχυροῦ πεδίου, ἐνῶ γιά $\alpha_M > 0$ θά συμβαίνει ἀκριβῶς τό ἀντίθετο. Ἑπομένως τά ἄτομα τῆς πρώτης κατηγορίας θά κινοῦνται πρός τόν ὀξύ πόλο τοῦ μαγνήτη πού παράγει τό ἀνομοιογενές πεδίο, ἐνῶ τά ἄλλα πρός τόν ἀντίθετο. Πρόκειται, προφανῶς, γιά μιά θεμελιώδη διαφορά πού δικαιολογεῖ καί ἰδιαίτερες ὀνομασίες. Ἔτσι *τά ἄτομα μέ θετική πολωσιμότητα θά λέμε ὅτι ἔχουν ἐπαγόμενο παραμαγνητισμό (ἤ παραμαγνητισμό Van Vleck)* διότι ἡ συμπεριφορά τους ἔχει ἀρκετές ὁμοιότητες μέ ἐκείνη τῶν μόνιμα παραμαγνητικῶν ἀτόμων ὅπου, λόγω τοῦ τυχαίου προσανατολισμοῦ τῶν ἀτομικῶν ροπῶν, ἡ μαγνητική ροπή ἑνός μακροσκοπικοῦ ποσοῦ ὕλης εἶναι ἴση μέ μηδέν καί γίνεται μή μηδενική μόνο παρουσία ἑνός ἐξωτερικοῦ πεδίου ὁπότε εἶναι καί ὁμόρροπη πρός αὐτό. Ἀντίθετα *τά ἄτομα μέ ἀρνητική πολωσιμότητα θά ἀποκαλοῦνται διαμαγνητικά* διότι πράγματι πρόκειται γιά ἕνα διαφορετικό εἶδος μαγνητικῆς συμπεριφορᾶς.

Ὅμως, μιά στιγμή. Μήπως συζητᾶμε τόση ὥρα γιά ἕνα ἀνύπαρκτο εἶδος ἀτόμου; Καί δέν ἐννοοῦμε βέβαια τό ἄτομο μέ ἐπαγόμενο παραμαγνητισμό διότι τό Ὑδρογόνο ἀνήκει σίγουρα σ' αὐτή τήν κατηγορία. (Ἔχει $\langle\mu\rangle_{free} = 0$ καί $\langle\mu\rangle_{ind} = \alpha_M B$ μέ $\alpha_M > 0$). Ἐννοοῦμε προφανῶς τό διαμαγνητικό ἄτομο τοῦ ὁποίου ἡ ἀνυπαρξία ἔχει ἤδη ἀποδειχθεῖ... ἐν ἀγνοία μας!

Πράγματι, ὅπως εἴδαμε πρίν, ὅταν εἶναι $\langle\mu\rangle = 0$ τότε γιά τόν ὑπολογισμό τῆς ἐνέργειας ἑνός ἀτόμου μέσα σ' ἕνα μαγνητικό πεδίο πρέπει νά πᾶμε στή δεύτερη διαταρακτική προσέγγιση

$$E^{(2)} = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{|U_{1m}|^2}{E_1 - E_m} = B^2 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{|\mu_{1m}|^2}{E_1 - E_m}$$

τῆς ὁποίας ὅλοι οἱ ὅροι εἶναι ἀρνητικοί ἀφοῦ E_1 εἶναι ἡ ἐνέργεια τῆς θεμελιώδους στάθμης. Ἡ πολωσιμότητα θἆναι λοιπόν πάντα θετική καί ἐπομένως ἡ ὕπαρξη διαμαγνητικῶν ἀτόμων ἀδύνατη (ὅ.ἔ.δ.)

Ἄν δέν ἔχομε κάνει κάποιο λάθος σ' αὐτή τήν ἀπόδειξη (καί, δυστυχῶς, δέν φαίνεται νἄχομε κάνει) τότε βρισκόμαστε μπροστά σέ μιά κρίση πρώτου μεγέθους. Διότι, παρά τήν ἀδυναμία ὑπάρξεώς τους, τά διαμαγνητικά ἄτομα ὑπάρχουν καί... χαίρουν ἄκρας ὑγείας! Κλασικό παράδειγμα εἶναι τό ἄτομο τοῦ Ἡλίου τοῦ ὁποίου ἡ (ἀρνητική) μαγνητική πολωσιμότητα ἔχει ἐπανειλημμένα μετρηθεῖ καί ἡ τιμή της εἶναι

$$\alpha_M(\mathrm{He}) = -\ 3{,}16 \cdot 10^{-30}\mathrm{cm}^3$$

Στήν παράγραφο πού ἀκολουθεῖ θά δοῦμε ὅτι αὐτή ἡ κρίση δέν ἦρθε σάν κεραυνός ἐν αἰθρία. Ἦταν ἀποτέλεσμα ἑνός... προπατορικοῦ ἁμαρτήματος. Ἡ ἀλληλεπίδραση τῆς ὕλης μέ τό μαγνητικό πεδίο δέν περιγράφεται πλήρως ἀπό τόν ὅρο $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ πού χρησιμοποιούσαμε μέχρι τώρα. Περιέχει κι ἕνα ἄλλο ὅρο ὁ ὁποῖος παρ' ὅτι ἀμελητέος σ' ὅλα σχεδόν τά μαγνητικά φαινόμενα, εἶναι ἐν τούτοις ἐκεῖνος πού δίνει τή δυνατότητα ὕπαρξης σ' ἕνα ἀπ' αὐτά: *Τό φαινόμενο τοῦ διαμαγνητισμοῦ.*

Ἐξήγηση τῆς διαμαγνητικῆς συμπεριφορᾶς. Ἡ πλήρης κβαντομηχανική θεωρία τῆς ἀλληλεπίδρασης τοῦ ἀτόμου μέ τό μαγνητικό πεδίο.

Ὁ ἀναγνώστης πού ἔχει κάποια οἰκειότητα μέ τό Χαμιλτονιανό φορμαλισμό τῆς Κλασικῆς Μηχανικῆς σίγουρα δέν θά ἀκούσει γιά πρώτη φορά ὅτι ἡ σωστή Χαμιλτονιανή τῆς ἀλληλεπίδρασης ἑνός σωματιδίου, φορτίου q, μέ τό μαγνητικό πεδίο δίδεται ἀπό τήν ἔκφραση

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 \tag{1}$$

ὅπου $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r})$ τό *διανυσματικό δυναμικό,* πού παράγει τό δεδομένο μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, μέσω τῆς γνωστῆς σχέσης

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \tag{2}$$

Ἡ (1) εἶναι μιά συνάρτηση τῶν γενικευμένων συντεταγμένων $q_i = x_i \equiv (x, y, z)$ —ἀπό τίς ὁποῖες ἐξαρτᾶται τό δυναμικό $\mathbf{A} = \mathbf{A}(x, y, z)$ —καί τῶν γενικευμένων ὁρμῶν $p_i \equiv (p_x, p_y, p_z)$. Ἡ ὀρθότητά της μπορεῖ νά ἐλεγχθεῖ πολύ εὔκολα ἄν γράψει κανείς τίς ἐξισώσεις Hamilton

$$\dot{q}_i = \dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$$

καί βεβαιωθεῖ ὅτι εἶναι ἰσοδύναμες μέ τήν ἐξίσωση τοῦ Νεύτωνα

$$m\ddot{x}_i = F_i = \frac{q}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i = \frac{q}{c}(\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B})_i$$

ἑνός σωματιδίου πού κινεῖται μέσα στό μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Ἄν τό σωματίδιο ὑπόκειται ἐπί πλέον καί στήν ἐπίδραση ἑνός βαθμωτοῦ δυναμικοῦ $V = V(\mathbf{r})$ τότε ἡ Χαμιλτονιανή του θά ἔχει τή μορφή

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + V(\mathbf{r}) \tag{3}$$

ἡ ὁποία μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ὅτι προκύπτει ἀπό τή Χαμιλτονιανή χωρίς μαγνητικό πεδίο ($\mathbf{A} = 0$) μέ τήν ἀντικατάσταση

$$\mathbf{p} \to \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \tag{4}$$

πού εἶναι γνωστή ὡς ἡ *ἐλάσσων ἀντικατάσταση* (minimal substitution). Εἰδικότερα γιά τό ἄτομο τοῦ Ὑδρογόνου, ὅπου $q = -e$, ἡ σωστή Χαμιλτονιανή τῆς ἀλληλεπίδρασής του μ' ἕνα μαγνητικό πεδίο (ἀγνοώντας τό σπίν) θά γράφεται σάν

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{e^2}{r} \tag{5}$$

ἐνῶ μέχρι τώρα χρησιμοποιούσαμε, γιά τό ἴδιο πρόβλημα, τήν ἔκφραση

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - \boldsymbol{\mu}_l \cdot \mathbf{B} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2mc}\,\boldsymbol{l}\cdot\mathbf{B} \tag{6}$$

ἡ ὁποία προφανῶς δέν συμπίπτει μέ τήν (5) ἀφοῦ σ' αὐτήν ἐμφανίζεται τό τετράγωνο τοῦ $\mathbf{A}$ (πού, λόγω τῆς $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, εἶναι γραμμικά συνδεδεμένο μέ τό $\mathbf{B}$) ἐνῶ στήν (6) ὑπάρχει μόνο γραμμικός ὅρος ὡς πρός τό μαγνητικό πεδίο.

Τό πρῶτο μας καθῆκον λοιπόν ἐδῶ εἶναι νά διερευνήσομε τίς προϋποθέσεις κάτω ἀπό τίς ὁποῖες ἡ ὑποκατάσταση τῆς (5) ἀπό τήν (6) εἶναι δικαιολογημένη. Γι' αὐτό τό σκοπό χρειάζεται νά ἐξετάσομε μόνο τόν πρῶτο ὅρο τῆς (5) ἀφοῦ τό δυναμικό Coulomb εἶναι παρόν καί στήν (6). Θἄχομε

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e}{2mc}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 \tag{7}$$

ὅπου στό δεύτερο ὅρο γράψαμε καί τά δύο γινόμενα $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$ καί $\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}$ ἀφοῦ οἱ σχετικοί τελεστές δέν μετατίθενται ἐν γένει. Δεδομένου τώρα ὅτι τό $\mathbf{A}$ εἶναι γραμμικά συνδεδεμένο μέ τό $\mathbf{B}$ ὁ μεσαῖος ὅρος στήν (7) θἄναι κι αὐτός γραμμικός ὡς πρός $\mathbf{B}$ ἐνῶ ὁ τελευταῖος θά περιέχει τό $\mathbf{B}$ στό τετράγωνο καί ἄρα θἄναι ἀμελητέος ἀκόμα καί γιά τά ἰσχυρότερα ἐργαστηριακά πεδία. (Σκεφτεῖτε ὅτι γιά B = 10 KGauss οἱ προκαλούμενες μετατοπίσεις Zeeman εἶναι μόλις 10^{-4}eV). Ἡ (7) θά καταλήγει λοιπόν στήν (6) (χωρίς τό δυναμικό Coulomb) ἄν ἀγνοηθεῖ ὁ τελευταῖος της ὅρος καί ἄν ἐπιπλέον ἰσχύει ἡ σχέση

$$\frac{e}{2mc}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) = \frac{e}{2mc}\,\boldsymbol{l}\cdot\mathbf{B} \tag{8}$$

μέ τήν ἀπόδειξη τῆς ὁποίας θά ἀσχοληθοῦμε ἀμέσως. Θά διερευνήσομε πρῶτα τή μεταθετική σχέση τῶν τελεστῶν $\mathbf{p}$ καί $\mathbf{A}$. Δεδομένου ὅτι γιά ἕνα τυχόντα τελεστή $A = A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ εἶναι

$$[p_i, A] = -i\hbar\frac{\partial A}{\partial x_i}$$

τότε γιά μιά τυχούσα συνιστώσα A_j τοῦ διανυσματικοῦ δυναμικοῦ $\mathbf{A}$, θἄχομε

$$[p_i, A_j] = -i\hbar\frac{\partial A_j}{\partial x_i}$$

ἤ πιό ἀναλυτικά

$$p_iA_j - A_jp_i = -i\hbar\frac{\partial A_j}{\partial x_i} \tag{9}$$

Θέτοντας τώρα j = i στήν (9) καί ἀθροίζοντας ὡς πρός τόν ἐπαναλαμβανόμενο δείκτη i, παίρνομε

$$\sum_i(p_iA_i - A_ip_i) = -i\hbar\sum_i\frac{\partial A_i}{\partial x_i} \Rightarrow \mathbf{p}\cdot\mathbf{A} - \mathbf{A}\cdot\mathbf{p} = -i\hbar\nabla\cdot\mathbf{A} \tag{10}$$

ἀπ' ὅπου φαίνεται ἀμέσως ὅτι θά εἶναι

$$\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{p} \tag{11}$$

ὑπό τόν ὅρο ὅτι τό διανυσματικό δυναμικό **A** ἔχει ἐκλεγεῖ ὥστε νά ἱκανοποιεῖ τή λεγόμενη συνθήκη Coulomb

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \tag{12}$$

τό ὁποῖο μπορεῖ πάντα νά ἐπιτευχθεῖ ὅπως θά δείξομε ἀμέσως. Πράγματι ἀπό τή σχέση ὁρισμό $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ εἶναι φανερό ὅτι τό διανυσματικό δυναμικό **A** δέν ὁρίζεται μονοσήμαντα, ἀφοῦ μποροῦμε νά τοῦ προσθέσομε τήν κλίση (gradient) μιᾶς τυχούσας βαθμωτῆς συνάρτησης καί τό παραγόμενο πεδίο **B** νά παραμείνει τό ἴδιο. Μέ ἄλλα λόγια ἄν **A** εἶναι ἕνα διανυσματικό δυναμικό πού παράγει τό πεδίο **B** τότε τό ἴδιο θά κάνει καί τό δυναμικό

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \tag{13}$$

ὅπου f μιά τυχοῦσα βαθμωτή συνάρτηση. Ὁ μετασχηματισμός (13) πού συνδέει δύο φυσικά ἰσοδύναμα διανυσματικά δυναμικά —δηλαδή δύο δυναμικά πού παράγουν τό ἴδιο μαγνητικό πεδίο—εἶναι γνωστός στή βιβλιογραφία ὡς *μετασχηματισμός βαθμίδας*. Αὐτό πού μᾶς ἐνδιαφέρει τώρα ἐμᾶς εἶναι νά δείξομε ὅτι χάρη στήν ἐλευθερία πού μᾶς παρέχουν οἱ μετασχηματισμοί βαθμίδας τό διανυσματικό δυναμικό μπορεῖ πάντα νά ἐκλεγεῖ ὥστε νά ἱκανοποιεῖται ἡ (12). Πράγματι ἄν **A** εἶναι μιά ἀρχική ἐκλογή πού δέν ἱκανοποιεῖ τήν (12) —εἶναι δηλαδή $\nabla \cdot \mathbf{A} = \rho(\mathbf{r}) \neq 0$— τότε καταφεύγομε στήν (13) καί κυττάζομε μήπως μέ κατάλληλη ἐκλογή τῆς αὐθαίρετης συνάρτησης f εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθεῖ ὁ μηδενισμός τῆς ἀπόκλισης γιά τό νέο δυναμικό **A**′. Δεδομένου ὅτι

$$\nabla \cdot \mathbf{A}' = \nabla \mathbf{A} + \nabla^2 f = \rho + \nabla^2 f$$

ὁ μηδενισμός τοῦ πρώτου μέλους ἀπαιτεῖ νά εἶναι

$$\rho + \nabla^2 f = 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla^2 f = -\rho$$

τό ὁποῖο σημαίνει ὅτι ἡ ζητούμενη συνάρτηση f μπορεῖ πάντα νά προσδιοριστεῖ σά λύση τῆς ἐξίσωσης Poisson (ὅ.ἔ.δ.)

Γιά ἕνα δεδομένο μαγνητικό πεδίο τό διανυσματικό δυναμικό στή βαθμίδα Coulomb(*) θά προσδιορίζεται λοιπόν ἀπό τό ζεῦγος τῶν ἐξισώσεων

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \tag{14}$$

πού εἶναι τυπικά πανομοιότυπος μέ τίς μαγνητοστατικές ἐξισώσεις

(*) Ὁ μονοσήμαντος προσδιορισμός τοῦ διανυσματικοῦ δυναμικοῦ μέσω μιᾶς πρόσθετης συνθήκης ἀποκαλεῖται, συνήθως, ἐκλογή βαθμίδας.

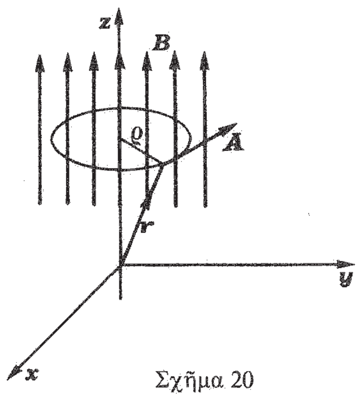
$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{15}$$

μέ τό **A** στίς (14) νά παίζει τό ρόλο τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου καί τό μαγνητικό πεδίο τό ρόλο τῆς ρευματικῆς πυκνότητας.

Ἔτσι γιά ἕνα ὁμογενές μαγνητικό πεδίο **B** τό ἀντίστοιχο δυναμικό **A** θά προσδιοριστεῖ, ὅπως καί στό ἀνάλογο μαγνητοστατικό πρόβλημα, ἀπό τό «νόμο τοῦ Ampere».

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \text{Ροή τοῦ } \mathbf{B}$$

ὁ ὁποῖος, βάσει τοῦ σχήματος 20 δίνει ἀμέσως



Σχῆμα 20

$$A \cdot 2\pi\rho = B \cdot \pi\rho^2 \;\Rightarrow\; A = \frac{1}{2} B\rho$$

πού εἶναι ἰσοδύναμο μέ τή διανυσματική ἔκφραση

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} \tag{16}$$

ὅπου ρ εἶναι ἡ κάθετη ἀπόσταση ἀπό τόν ἄξονα z καί **r** τό διάνυσμα θέσης τοῦ ἐξεταζόμενου σημείου ἀπό τήν ἀρχή τῶν ἀξόνων. Ἡ ἀπόδειξη τῆς (8) εἶναι τώρα ἄμεση. Βάσει τῶν (11) καί (16) τό πρῶτο της μέλος θά γράφεται διαδοχικά σάν

$$\frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{e}{2mc}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = \frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{l}$$

καί ἄρα εἶναι ἴσο μέ τό δεύτερο μέλος ὅπως θέλαμε νά δείξομε. Τό τελικό μας συμπέρασμα λοιπόν εἶναι ὅτι γιά ὁμογενή μαγνητικά πεδία, ὁποιασδήποτε ἐργαστηριακῆς ἔντασης(*), ἡ ἀλληλεπίδραση μέ τά ἠλεκτρόνια τῶν ἀτόμων περιγράφεται ἐξαιρετικά καλά ἀπό τό γραμμικό ὅρο(†)

$$U = -\boldsymbol{\mu}_l \cdot \mathbf{B}$$

ὅπου ἡ μαγνητική ροπή, λόγω τροχιακῆς κίνησης, τοῦ ἠλεκτρονίου θά δίδεται ἀπό τόν τύπο

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2mc}\boldsymbol{l}$$

(*) ἡ ὁποία, γιά λόγους πού ἔχομε ἀναφέρει ἀλλοῦ, δέν μπορεῖ νά ὑπερβεῖ τά ἑκατό ἕως διακόσιες χιλιάδες Gauss.

(†) Στόν ὁποῖο βεβαίως, πρέπει νά προστεθεῖ καί ὁ $-\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}$ πού προέρχεται ἀπό τό σπίν.

ὁ ὁποῖος πρέπει νά θεωρηθεῖ πιά σάν αὐστηρά ἀποδειγμένος. (Ἡ παληά «ἀπόδειξη» δέν ἦταν καί πολύ σοβαρή ὅπως θά θυμᾶστε).

Θά δείξομε τώρα ὅτι ὁ τετραγωνικός ὅρος $e^2A^2/2mc^2$ παρ' ὅτι ἀμελητέος σέ σύγκριση μέ τόν γραμμικό $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}$ εἶναι ὁ μόνος πού μπορεῖ νά «γεννήσει» τό φαινόμενο τοῦ διαμαγνητισμοῦ ἐξ οὗ καί ὁ χαρακτηρισμός του ὡς *διαμαγνητικοῦ ὅρου.* Ξεκινᾶμε γράφοντας τήν πλήρη Χαμιλτονιανή γιά ἕνα μονοηλεκτρονικό σύστημα κατ' ἀρχάς. Θἄναι

$$H = H_0 - \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 = H_0 - \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2}B^2\rho^2$$

$$= H_0 - \mu\cdot B + \frac{e^2}{8mc^2}B^2(x^2+y^2)$$

ὅπου H_0 ἡ Χαμιλτονιανή τοῦ συστήματος ἀπουσία μαγνητικοῦ πεδίου, $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s$ ἡ ὁλική μαγνητική ροπή τοῦ ἠλεκτρονίου καί $\mu = \mu_z$ ἡ συνιστώσα της κατά τή διεύθυνση τοῦ πεδίου πού ἔχει ληφθεῖ καί ὡς ἄξονας z. Ἡ εἰσαγωγή ἑνός μαγνητικοῦ πεδίου προσθέτει λοιπόν στό ἄτομο τή διαταραχή

$$V = -\mu\cdot B + \frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2+y^2) \tag{17}$$

τῆς ὁποίας ἡ μέση τιμή στίς ἀδιατάρακτες ἰδιοσυναρτήσεις θά μᾶς δώσει τήν προκαλούμενη μετατόπιση στά ἐνεργειακά ἐπίπεδα τοῦ ἀτόμου. Δεδομένου τώρα ὅτι ὁ δεύτερος ὅρος στήν (17) εἶναι συντριπτικά μικρότερος ἀπό τόν πρῶτο γιά κάθε ἐργαστηριακό πεδίο, ὁ μόνος τρόπος γιά νά γίνει αἰσθητή ἡ παρουσία του (καί νά εἶναι μάλιστα ἡ καθοριστική ἑνός νέου φαινομένου) εἶναι νά μηδενίζεται ἡ συνεισφορά τοῦ πρώτου ὅρου τό ὁποῖο, βεβαίως, συμβαίνει ὅταν εἶναι

$$\langle\mu\rangle = 0 \tag{18}$$

δηλαδή σέ *συστήματα χωρίς μόνιμη μαγνητική ροπή.* Ὅμως ἡ συνθήκη (18), παρ' ὅτι ἀναγκαία, δέν εἶναι ἱκανή γιά νά ἐκδηλωθεῖ κυρίαρχα ὁ διαμαγνητικός ὅρος. Καί ὁ λόγος εἶναι ἁπλός.

Ὁ γραμμικός ὅρος $-\mu\cdot B$ θά ἐπανεμφανιστεῖ, μέσω τῆς δεύτερης διαταρακτικῆς προσέγγισης, μέ συνεισφορές τῆς γνωστῆς μορφῆς

$$\frac{\mu_{12}^2}{E_1 - E_2}B^2 \tag{19}$$

οἱ ὁποῖες, ὅπως θά δοῦμε ἀμέσως, εἶναι τῆς ἴδιας ἀκριβῶς τάξης μεγέθους μέ τή συνεισφορά τοῦ διαμαγνητικοῦ ὅρου

$$\frac{e^2B^2}{8mc^2}\langle\rho^2\rangle \tag{20}$$

στήν πρώτη τάξη τῆς θεωρίας διαταραχῆς. Ἡ σύγκριση μπορεῖ νά γίνει πολύ εὔκολα στό ἀτομικό σύστημα μονάδων ($\hbar = m = e = 1$) ὅπου θἄναι

$$\mu_{12} \approx \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = \frac{1}{2c} = \frac{\alpha}{2}\ \text{A.U.}$$

$$E_2 - E_1 \approx \text{μερικά eV} \approx 1\ \text{A.U.}$$

$$\langle\rho^2\rangle \approx \alpha_0^2 = 1\ \text{A.U.}$$

οπότε θἄχομε

$$\frac{\mu_{12}^2}{E_1 - E_2}B^2 \approx -\frac{\alpha^2}{4}B^2 \qquad \text{καί} \qquad \frac{e^2B^2}{8mc^2} \approx \frac{\alpha^2}{8}B^2$$

ἀπ᾽ ὅπου εἶναι φανερό ὅτι ἡ θετική διαμαγνητική συνεισφορά τοῦ ὅρου (20) εἶναι συγκρίσιμη μέ τήν ἀρνητική (καί ἄρα παραμαγνητική) τοῦ ὅρου (19) ὁπότε ἡ δυνατότητα ἐμφάνισης τοῦ διαμαγνητικοῦ φαινομένου «κρέμεται» πιά ἀπό τήν ἔκβαση τῆς ἀκριβοῦς ἀριθμητικῆς ἀναμέτρησης ἀνάμεσα σ᾽ αὐτούς τούς δύο ἀνταγωνιζόμενους ὅρους. Στήν πραγματικότητα τά πράγματα εἶναι πολύ χειρότερα γιά τό διαμαγνητικό ὅρο. Ὅπως θά δοῦμε ἀναλυτικά στήν ἑπόμενη παράγραφο οἱ θεμελιώδεις καταστάσεις τῶν ἀτόμων παρουσιάζουν, σέ μιά πρώτη προσέγγιση, πλούσιο ἐκφυλισμό, ὁ ὁποῖος αἴρεται κατόπιν μέ τήν προσθήκη διαφόρων μικρῶν διορθώσεων μεταξύ τῶν ὁποίων καί ἡ μαγνητική σύζευξη σπίν-τροχιᾶς πού συναντήσαμε καί στό ἄτομο τοῦ Ὑδρογόνου.

Τό τελικό ἀποτέλεσμα εἶναι νά ὑπάρχουν πάνω ἀπό τή βασική κατάσταση τοῦ ἀτόμου ἄλλες καταστάσεις πού ἀπέχουν ἀπ᾽ αὐτή, ὄχι κατά μερικά ἠλεκτρονιοβόλτ ὅπως ὑποθέσαμε προηγουμένως, ἀλλά χίλιες φορές λιγότερο. Σ᾽ αὐτή τήν περίπτωση ὁ παραμαγνητικός ὅρος εἶναι κατά τρεῖς τουλάχιστον τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος τοῦ διαμαγνητικοῦ καί ἀνάλογη, βεβαίως, θἄναι καί ἡ μαγνητική συμπεριφορά τοῦ ἀτόμου. Διαπιστώνομε ἔτσι σιγά-σιγά ὅτι παρά τήν ὕπαρξη τῶν θεωρητικῶν του προϋποθέσεων τό φαινόμενο τοῦ διαμαγνητισμοῦ εἶναι πολύ δύσκολο νά ἐκδηλωθεῖ διότι ἀναχαιτίζεται ἀπό ἕναν πολύ ἰσχυρότερο ἀντίπαλο. Ἡ μόνη ἐλπίδα νά βγεῖ ὁ διαμαγνητισμός στήν ἐπιφάνεια εἶναι νά ὑπάρχουν ἄτομα μέ ἰσχυρά ἀπομονωμένες βασικές καταστάσεις πού ὁ κοντινότερος γείτονάς τους νά εἶναι τουλάχιστο 10eV μακριά. Αὐτή ἡ συνθήκη πραγματοποιεῖται ὡραιότατα στά ἄτομα τῶν εὐγενῶν ἀερίων πού ἔχουν συμπληρωμένες ἐξωτερικές στοιβάδες κι ἑπομένως καμμιά δυνατότητα ἐκφυλισμοῦ ἀφοῦ μόνο μ᾽ ἕνα τρόπο μπορεῖ νά γίνει ἡ τοποθέτηση τῶν ἠλεκτρονίων σ᾽ αὐτές. Ἰσοδύναμα μποροῦμε νά ποῦμε ὅτι γιά γεμάτες στοιβάδες ὅλοι οἱ κβαντικοί ἀριθμοί L, S καί J τοῦ ἀτόμου μηδενίζονται ὁπότε δέν ὑπάρχει κανένα περιθώριο λεπτῆς ὑφῆς ὅπως σέ ἄτομα ὅπου τά διανύσματα **L** καί **S** εἶναι μή μηδενικά καί μποροῦν ἐπομένως νά συνδυαστοῦν ὑπό διάφορες γωνίες καί νά δώσουν καταστάσεις διαφορετικοῦ ὁλικοῦ J πού ἡ ἐνεργειακή τους διαφορά θἆναι πολύ μικρή διότι ἡ γωνία τῶν διανυσμάτων **L** καί **S** μόνο τήν ἐνέργεια σπίν-τροχιᾶς μπορεῖ νά ἐπηρεάσει(*). Ἐν πάσῃ περιπτώσει ὅλα τά παραπάνω εἶναι πολύ σαφῆ στήν περίπτωση τοῦ ἡλίου ὅπου ἔχομε δύο ἠλεκτρόνια στήν κατάσταση 1s μέ μοναδικό τρόπο συνύπαρξης νά ἔχουν τά σπίν τους ἀντιπαράλληλα. Ἡ ὁλική τροχιακή στροφορμή τοῦ συστήματος εἶναι προφανῶς μηδέν, ἀφοῦ καί τά δύο ἠλεκτρόνια ἔχουν $l = 0$, ἐνῶ τό ὁλικό σπίν θἆναι κι αὐτό μηδέν λόγω τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli. Μέ $L = S = 0$ θἆναι ἀναγκαστικά καί $J = 0$. Ἡ θεμελιώδης κατάσταση τοῦ ἡλίου εἶναι λοιπόν μοναδική καί καμμία λεπτή ὑφή δέν μπορεῖ νά προκύψει ἀπ' αὐτήν. Ἡ πλησιέστερη δυνατή κατάσταση εἶναι ἡ $(1s)^1(2s)^1$ πού σχηματίζεται ἀνεβάζοντας τό ἕνα ἠλεκτρόνιο στήν κοντινότερη διαθέσιμη στάθμη. Ἡ σχετική ἐνεργειακή διαφορά εἶναι γύρω στά 20 eV. Οἱ ἐλπίδες νά κερδίσει ὁ διαμαγνητικός ὅρος γίνονται τώρα πολύ βάσιμες.

Ἔ λοιπόν γιά νά μήν σᾶς κρατήσομε περισσότερο σέ ἀγωνία ἄς δηλώσομε ἀμέσως ὅτι ὁ «ἀγώνας» ἔχει κερδηθεῖ προκαταβολικά. *Γιά ὅλα τά εὐγενῆ ἄτομα ἡ παραμαγνητική συνεισφορά στήν ἐνέργειά τους εἶναι ἀκριβῶς μηδέν!! Ἡ ἐνέργεια ἑνός «εὐγενοῦς ἀτόμου» μέσα σ' ἕνα μαγνητικό πεδίο εἶναι ἀποκλειστικά διαμαγνητικῆς προέλευσης.* Ἀπόδειξη: Αὐτό πού πρέπει νά δείξομε εἶναι ὅτι ὅλα τά στοιχεῖα μήτρας $\mu_{1n} = (\psi_1, \mu\psi_n)$, ὅπου τό n τρέχει σ' ὅλες τίς διεγερμένες καταστάσεις, εἶναι μηδέν σ' ἕνα εὐγενές ἄτομο. Ὁ μηδενισμός βασίζεται στό γεγονός ὅτι ἡ θεμελιώδης κατάσταση ἔχει $L = S = 0$ καί ἄρα θἆναι ὑποχρεωτικά μιά ἰδιοκατάσταση, μέ ἰδιοτιμή μηδέν, τῶν τελεστῶν L_z, S_z ἄρα καί τοῦ $\mu = \mu_z = (-e/2mc)\,(L_z + 2S_z)$. Θἆναι δηλαδή

$$\mu\psi_1 = \mu_z\psi_1 = -\frac{e}{2mc}\,(L_z + 2S_z)\psi_1 = 0 \tag{21}$$

καί συνεπῶς

$$(\psi_1, \mu\psi_n) = (\mu\psi_1, \psi_n) = (0, \psi_n) = 0 \qquad \text{ὅ.ἔ.δ.}$$

Ὁ ἀναγνώστης ἄς ἐλέγξει μόνος του τήν ὀρθότητα τῆς βασικῆς σχέσης (21) στήν εἰδική περίπτωση τοῦ Ἡλίου ὅπου εἶναι

$$\Psi_1 = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)X_0^0\,(\mu_1, \mu_2) \tag{22}$$

μέ

(*) Ὅλ' αὐτά θά συζητηθοῦν διεξοδικά στήν ἑπόμενη παράγραφο.

$$X_0^0\ (\mu_1,\ \mu_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(X_+(\mu_1)X_-(\mu_2) - X_-(\mu_1)X_+(\mu_2)\right)$$

Ὅπως καταλαβαίνετε, δύσκολα θά μποροῦσε νά εἴμασταν πιό τυχεροί. Ὄχι μόνο ὑπάρχουν ἄτομα ὅπου ἡ ἐκδήλωση τοῦ διαμαγνητισμοῦ εἶναι δυνατή ἀλλά σ' αὐτά τά ἴδια ἄτομα ὁ διαμαγνητισμός εἶναι τό μόνο μαγνητικό φαινόμενο πού εἶναι παρόν καί ἑπομένως μπορεῖ νά ἐκδηλωθεῖ μέ τόν καθαρότερο δυνατό τρόπο. Τό ἴδιο καθαρή θἄναι λοιπόν καί ἡ ποσοτική ἀντιπαραβολή θεωρίας καί πειράματος τήν ὁποία θά ἐπιχειρήσομε ἀμέσως γιά τό ἁπλούστερο σχετικό ἄτομο, πού εἶναι βεβαίως τό Ἥλιο. Δεδομένου ὅτι ἔχομε τώρα δύο ἠλεκτρόνια ὁ διαμαγνητικός ὅρος θἄχει τή μορφή

$$\frac{e^2B^2}{8mc^2}\ (\rho_1^2 + \rho_2^2) \tag{23}$$

ὅπου ρ_1, ρ_2 οἱ ἀποστάσεις τῶν δύο ἠλεκτρονίων ἀπό τόν ἄξονα z. (Θἄναι δηλαδή $\rho_1^2 = x_1^2 + y_1^2$ καί $\rho_2^2 = x_2^2 + y_2^2$)

Γιά τόν ὑπολογισμό τῆς μέσης τιμῆς τῆς διαταραχῆς (23) ὡς πρός τήν κυματοσυνάρτηση (22) τό σπινοριακό κομμάτι X_0^0 μπορεῖ νά ἀγνοηθεῖ ἀφοῦ ἡ (23) ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό χωρικές μεταβλητές. Ἐπιπλέον, ἐπειδή ἡ χωρική κυματοσυνάρτηση εἶναι συμμετρική ὡς πρός τά δύο ἠλεκτρόνια καί ἔχει τή μορφή γινομένου, ἡ μέση τιμή $\langle(\rho_1^2 + \rho_2^2)\rangle$ θἄναι διπλάσια ἀπό τήν $\langle\rho^2\rangle$ ὑπολογισμένη μέ τή μονοσωματιδιακή κυματοσυνάρτηση

$$\psi_{1s}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\ e^{-Zr} \tag{24}$$

Ἐπειδή, τέλος, ἡ (24) εἶναι σφαιρικά συμμετρική θά ἰσχύει ἡ

$$\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle r^2\rangle$$

καί ἄρα ἡ

$$\langle\rho^2\rangle = \langle x^2 + y^2\rangle = \frac{2}{3}\langle r^2\rangle$$

ὁπότε ὅλος μας ὁ ὑπολογισμός ἐξαντλεῖται στό ὁλοκλήρωμα

$$\langle r^2\rangle = \int_0^\infty r^2|\psi(r)|^2\ 4\pi r^2 dr = 4\pi\frac{Z^3}{\pi}\int_0^\infty r^4 e^{-2Zr}dr = 4\pi\frac{Z^3}{\pi}\frac{4!}{(2Z)^5}$$

$$\Rightarrow\ \langle r^2\rangle = \frac{3}{Z^2} \tag{25}$$

καί ἡ συνεισφορά τοῦ διαμαγνητικοῦ ὅρου στήν ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου θά γράφεται σάν

$$\frac{e^2B^2}{8mc^2}\left(<\rho_1^2> + <\rho_2^2>\right) = \frac{e^2B^2}{8mc^2}\, 2 <\rho^2>$$

$$= \frac{e^2B^2}{8mc^2}\, 2 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{Z^2}$$

ὁπότε βάσει τοῦ ὁρισμοῦ $E = -\alpha_M B^2/2$ παίρνομε γιά τή μαγνητική πολωσιμότητα α_M τό ἀποτέλεσμα

$$\alpha_M = -\frac{e^2}{mc^2Z^2} = -\frac{\alpha^2}{Z^2}\alpha_0^3 \tag{26}$$

ὅπου α_0 ($= 0{,}529\cdot 10^{-8}$ cm) ἡ ἀκτίνα τοῦ Bohr, α($= 1/137$) ἡ σταθερά τῆς λεπτῆς ὑφῆς καί Z ὁ ἀτομικός ἀριθμός ἤ τό φορτίο τοῦ πυρήνα, γιά τόν ὁποῖο εἶναι λογικό νά χρησιμοποιήσομε τή θωρακισμένη τιμή $\widetilde{Z} = 2-(5/16)$ πού εἴχαμε βρεῖ παλιότερα μέ τή μέθοδο τῶν μεταβολῶν. Μ' αὐτά τά δεδομένα ὁ (26) τύπος δίνει τήν θεωρητική πρόβλεψη

$$\alpha_M(\text{θεωρία}) = -2{,}76\cdot 10^{-30}\ \text{cm}^3$$

πού βρίσκεται σέ ἱκανοποιητική συμφωνία μέ τήν πειραματική τιμή

$$\alpha_M(\text{πείραμα}) = -3{,}16\cdot 10^{-30}\ \text{cm}^3$$