

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

538.22

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников

1. Цель данной заметки — обратить внимание на своеобразный физический объект, который, по нашему мнению, представляет физический интерес, но может найти и практическое применение. Таким объектом является кристалл, построенный из атомов щелочных металлов, все электронные спины которых направлены в одну сторону. Если мы рассмотрим молекулу, состоящую из двух атомов такого типа с одинаково направленными спинами, то окажется, что при больших расстояниях между ними зависимость потенциальной энергии взаимодействия от межатомного расстояния имеет «яму», т. е. возможно образование устойчивых состояний молекулы. Это связано с тем, что при таких расстояниях потенциал притяжения, отвечающий взаимодействию наведенных моментов, сравнивается с потенциалом обменного отталкивания, обусловленного перекрытием электронных оболочек. Из-за слабого взаимодействия на далеких расстояниях энергия диссоциации такой молекулы мала по сравнению с энергией диссоциации обычных молекул.

Теперь составим из рассматриваемых атомов кристалл. Плотность атомов в таком кристалле будет мала по сравнению с обычными кристаллами, и сам он может существовать только при низких температурах. Расстояние между ближайшими атомами значительно превышает их размеры. Поэтому все электроны в рассматриваемом кристалле «сидят» на своих атомах, и кристалл является диэлектриком. Этим он принципиально отличается от металлического водорода, который представляет собой совокупность протонной решетки и вырожденного электронного газа¹⁻⁵. При этом расстояние между ближайшими ядрами в металлическом водороде составляет величину порядка атомных размеров.

Рассматриваемый здесь кристалл является метастабильным, поскольку возможен его спонтанный переход в более низкое энергетическое состояние, отвечающее антипараллельным спинам соседних атомов. Другой существенный фактор — магнитные свойства такого кристалла. Создаваемое им магнитное поле по порядку величины совпадает с магнитным полем ферромагнетиков.

2. Параметры метастабильного магнитного кристалла определяются парным взаимодействием между отдельными атомами. Поэтому сначала мы исследуем парное взаимодействие двух атомов щелочных металлов. Потенциал взаимодействия двух атомов в 2S -состоянии при больших расстояниях между ними по сравнению с их размерами складывается из:

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1976 г.

двух частей:

$$U(R) = U_{\text{дал}}(R) \pm \frac{1}{2} \Delta(R). \quad (1)$$

Первый член представляет собой дальнедействующее взаимодействие между атомами, которое отвечает притяжению и при больших расстояниях между ядрами может быть записано в виде асимптотического ряда

$$U_{\text{дал}}(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \frac{C_{14}}{R^{14}} - \dots, \quad (2)$$

где R — расстояние между ядрами, величины C_n определяются сортом взаимодействующих атомов. Второе слагаемое в формуле (1) описывает обменное взаимодействие, которое обусловлено перекрытием электронных орбит взаимодействующих атомов. Знак минус в формуле (1) соответствует нулевому полному спину взаимодействующих атомов, знак плюс — полному спину, равному единице. Последний случай, когда спины взаимодействующих атомов направлены в одну сторону, мы далее и рассмотрим. Потенциал обменного взаимодействия при больших расстояниях между атомами может быть представлен в виде следующего асимптотического ряда:

$$\Delta(R) = BR^{\beta} e^{-\alpha R} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{R}} + \frac{b}{R} + \dots \right). \quad (3)$$

Заметим, что в рассматриваемом случае взаимодействия атомов с одинаково направленными спинами потенциалы дальнедействующего и обменного взаимодействия сравниваются при больших расстояниях между ядрами, где справедливы представленные для них асимптотические разложения. Поэтому эти разложения и будут далее использованы. Асимптотические методы расчета потенциалов взаимодействия достаточно хорошо разработаны и представлены в монографиях ^{6, 7}.

В табл. I приведены параметры потенциалов взаимодействия двух атомов водорода, щелочных металлов и метастабильного гелия при больших расстояниях между ними, а в табл. II представлены параметры двухатомной молекулы, составленной из указанных атомов с одинаково направленными спинами. При расчете этих параметров учитывались первые

Таблица I

Параметры потенциалов взаимодействия атомов
(в атомных единицах)

Взаимодействующие атомы	H — H	Li — Li	Na — Na	K — K	Rb — Rb	Cs — Cs	He (2 ³ S) — — He (2 ³ S) *)
C_6 (см. ⁸)	6,5	1380	1580	3680	4350	6660	3300
C_8 (см. ⁹)	124,4	$8,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$
α	2	1,260	1,252	1,134	1,112	1,072	1,184
β	2,5	4,56	4,59	5,17	5,29	5,53	4,91
$B^{7, 10}$	1,65	0,027	0,025	0,006	0,0042	0,0021	0,013
a^{11}	1,92	3,82	3,85	4,48	4,60	4,87	4,20

*) Параметры потенциала обменного взаимодействия метастабильных атомов гелия приведены для состояния $^5\Sigma$.

два члена асимптотического ряда для потенциалов дальнедействующего (2) и обменного (3) взаимодействий. Для сравнения в табл. II в скобках

Таблица II

Параметры двухатомных молекул, составленных из атомов с параллельными спинами

Молекула	H ₂	Li ₂	Na ₂	K ₂	Rb ₂	Cs ₂	He ₂
Равновесное межъядерное расстояние, Å	4,44 (4,50)	7,17 (6,62)	7,14 (6,55)	8,17 (7,75)	8,24 (7,92)	8,36 (8,09)	7,04 (6,90)
Энергия диссоциации, °К	4,1 (3,2)	46 (52)	54 (63)	63 (56)	74 (58)	100 (75)	103 (91)
Изменение энергии при переводе спина одного из атомов, °К	6,6 (4,5)	95 (120)	120 (150)	140 (120)	180 (130)	280 (180)	300 (240)

указаны значения параметров, рассчитанные при использовании только первого члена асимптотического разложения потенциалов взаимодействия. Расхождение между этими значениями характеризует точность использованного метода расчета этих величин.

Особо остановимся на случае молекулы водорода в триплетном состоянии, где анализ точности результатов может быть проведен более полно. Согласно наиболее точному вариационному расчету Колоса и Волниевича¹² глубина ямы для молекулы водорода в триплетном состоянии составляет 6,2 °К. Точность этого расчета может быть оценена по расхождению его результата с данными асимптотического разложения при больших расстояниях между ядрами, где значения потенциалов взаимодействия малы. При расстоянии между ядрами в $10a_0$ (a_0 — радиус Бора) потенциал обменного взаимодействия атомов водорода согласно вариационному расчету Колоса и Волниевича¹² равен 0,76 °К. Первый член асимптотического разложения этой величины дает значение 0,34 °К, два члена разложения — 0,46 °К. Как видно, асимптотический ряд вполне хорошо сходится, и расхождение в данном случае следует отнести к неточности вариационного расчета. Отсюда мы можем оценить точность вариационного расчета в несколько десятых долей градуса.

Используя следующие члены асимптотического ряда для потенциала дальнего действия взаимодействия двух атомов водорода, мы можем более точно определить глубину ямы на основании асимптотического метода, а по сходимости ряда оценить точность полученного результата. Соответствующие расчеты приводят к значению глубины ямы $4,9 \pm 0,8$ °К. Это дает возможность оценить точность результатов, для потенциала взаимодействия, получаемых на основе асимптотического метода в 20—30%.

3. Перейдем к определению параметров метастабильных магнитных кристаллов. Расстояние между соседними ядрами в таких кристаллах, как уже отмечалось выше, велико по сравнению с характерными размерами атомов. Поэтому потенциал взаимодействия атомов в кристалле является аддитивной функцией потенциалов парного взаимодействия. Для дальнего действия взаимодействия это связано со справедливостью теории возмущений, согласно которой неаддитивность для потенциала дальнего действия взаимодействия проявляется в более высоких порядках разложения по малому параметру. Потенциал обменного взаимодействия атомов определяется распределением электронов вдоль оси, соединяющей их ядра. Поскольку распределение электронной плотности в атоме не-

меняется из-за слабого взаимодействия в рассматриваемом кристалле, то потенциал обменного взаимодействия атома с окружающими его атомами является суммой потенциалов взаимодействия с каждым из этих атомов.

Таким образом, наличие малого параметра в рассматриваемом кристалле, который связан с малостью потенциала взаимодействия между атомами, делает его подобным газу. Структура данного кристалла отвечает плотной упаковке — гранецентрированному кристаллу, когда у каждого атома имеется 12 ближайших соседей. В табл. III представлены параметры исследуемых кристаллов, рассчитанные на основе ранее приведенных потенциалов парного взаимодействия. Методика расчета описана, например, в книге ¹³. Энергия нулевых колебаний ядер—дебаевская температура — была вычислена в предположении, что она значительно меньше энергии сублимации, представляющей собой энергию разрыва всех связей в кристалле, деленную на число атомов. Как видно из табл. III, для

Таблица III

Параметры газовых кристаллов

Атомы кристалла	Равновесное расстояние между ближайшими соседями, Å	Энергия сублимации, °К	Дебаевская температура, °К	Удельный вес, г/см ³
Li (2S)	7,15	290	80	0,05
Na (2S)	7,00	365	55	0,18
K (2S)	8,03	440	35	0,19
Rb (2S)	8,06	550	25	0,42
Cs (2S)	8,12	760	20	0,64
He (2 ³ S)	6,98	655	127	0,03
Ne (1S)	2,93	250	64	2,1
Ar (1S)	3,29	1160	80	2,9
Kr (1S)	3,66	1300	63	4,4
Xe (1S)	4,08	1560	55	5,0

исследуемых объектов это соотношение оказывается выполненным. Для сравнения в табл. III приведены параметры кристаллов инертного газа, вычисленные аналогичным методом в работе ¹⁴ с использованием асимптотических выражений для потенциалов взаимодействия атомов.

В табл. III не включен водород, ибо для него рассчитанные значения энергии нулевых колебаний превышают глубину потенциальной ямы в кристалле. Специальные расчеты ¹⁵, которые были выполнены для системы, состоящей из атомов водорода или атомов его изотопов с одинаково направленными спинами, показали, что такой водород и дейтерий остаются газами при любой температуре. Третий же может стать жидкостью при низких температурах с энергией связи примерно 0,75 °К на атом. При этом использованы результаты вариационного расчета ¹² для потенциала парного взаимодействия двух атомов водорода. Этот расчет, как было показано ранее, дает завышенный результат для глубины ямы в потенциале парного взаимодействия атомов.

Таким образом, система атомов водорода с одинаково направленными спинами не образует связанного кристаллического состояния, ибо слишком мелка яма в потенциале притяжения атомов и при малой массе ядер в ней не умещается ни одного дискретного уровня. По этой причине водород далее выпадает из нашего рассмотрения.

4. Важное место среди свойств метастабильного магнитного кристалла занимает его устойчивость. Рассматриваемый кристалл может быть раз-

рушен, если перевернуть спин у некоторых его атомов. Это может произойти под действием переменного магнитного поля, но частота этого поля не должна быть малой, иначе переверт спин у отдельного атома оказывается адиабатически маловероятным. Порядок частоты такого поля, эффективно разрушающего кристалл, может быть оценен по изменению электронной энергии при перевероте спина отдельного атома, если конфигурация кристалла при этом сохраняется. Эта характеристика приведена в табл. IV.

Таблица IV

Атомы метастабильного кристалла	Li	Na	K	Rb	Cs	He (23S)
Изменение энергии при перевероте спина одного из атомов, 10^3 °K	1,2	1,8	2,0	2,9	4,4	3,9
Коэффициент поверхностного натяжения, <i>дин/см</i>	3,9	5,3	4,8	5,9	8,0	9,4

Метастабильные кристаллы могут существовать при низких температурах. Поэтому существенны параметры, связанные с испарением кристаллов. Будем считать, что энергия связи атома, расположенного на поверхности кристалла, равна половине энергии сублимации. Отвечающий этому коэффициент поверхностного натяжения представлен в табл. IV.

Рассмотрим испарение атома с поверхности кристалла на основе модели, предложенной Френкелем¹⁶. Частота испарения отдельного атома равна:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi} e^{-U_0/T}, \quad (4)$$

где ω — частота колебания атома, U_0 — энергия связи атома на поверхности, которая принимается равной половине энергии сублимации, T — температура. Отсюда поток испаряющихся атомов равен

$$j = \frac{1}{\tau r_0^2}, \quad (5)$$

где r_0 — расстояние между ближайшими соседями. Если над поверхностью кристалла находится газ с плотностью атомов N , то поток атомов на поверхность равен

$$j = N \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}, \quad (6)$$

где m — масса атома.

В табл. V представлены температурные зависимости давления насыщенных паров над поверхностью кристалла для рассматриваемых типов метастабильных кристаллов. Эти величины найдены из равенства представленных потоков. Кроме того, в табл. VI приведены времена жизни для атомов, находящихся на поверхности кристалла, относительно их испарения. Эти данные дают представление об устойчивости твердой фазы у метастабильных кристаллов. Они не претендуют на особую точность и справедливы лишь по порядку величины, поскольку в рассматриваемой

Таблица V

Плотность насыщенных паров над поверхностью кристалла, см^{-3}

T, °K	Атомы кристалла					
	Li	Na	K	Rb	Cs	He (2 3S)
4	$3 \cdot 10^6$	10^2	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-9}$	10^{-20}	10^{-14}
6	$2 \cdot 10^{11}$	10^7	$4 \cdot 10^5$	40	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-3}$
8	$3 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^6$	4	$6 \cdot 10^3$
10	10^{15}	$7 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^7$
12	10^{16}	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^9$
14	$7 \cdot 10^{16}$	10^{16}	$4 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{11}$

Таблица VI

Время жизни атома относительно испарения с поверхности кристалла, сек

T, °K	Атомы кристалла					
	Li	Na	K	Rb	Cs	He (2 3S)
4	10^3	$4 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{11}$	10^{18}	$5 \cdot 10^{29}$	10^{23}
6	10^{-2}	8	10^4	10^8	$7 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{11}$
8	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	1	$2 \cdot 10^3$	10^9	$2 \cdot 10^5$
10	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	2	10^5	60
12	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^2$	0,3
14	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	10^{-3}	2	$5 \cdot 10^{-3}$

области температур очень чувствительны к величине энергии сублимации, определенной с точностью $\sim 20-30\%$. Как видно, метастабильные магнитные кристаллы могут устойчиво существовать при температуре в несколько градусов.

5. Одной из основных проблем является создание рассматриваемых кристаллов. Видимо, наиболее простым способом их создания может быть напыление холодных поляризованных пучков атомов на охлажденную поверхность во внешнем магнитном поле. В состав этой поверхности должны входить только бесспиновые атомы и молекулы. В качестве примера такой поверхности приведем кристалл инертного газа, молекулярного азота или водорода. В настоящее время можно получать достаточно интенсивные поляризованные пучки атомов. В качестве примера, подтверждающего такие возможности, сошлемся на эксперименты^{17, 18}, выполненные несколько лет назад. В них на основе метода пересекающихся пучков было измерено дифференциальное сечение рассеяния двух атомов щелочных металлов с одинаково направленными спинами. Интенсивность пучков оказалась достаточной, чтобы по этим сечениям восстановить параметры потенциала взаимодействия двух атомов щелочных металлов в триплетном состоянии.

Конечно, наличия интенсивных поляризационных пучков еще недостаточно для создания метастабильных магнитных кристаллов. Потребуются выдумка, изобретательность, и от этого в конечном итоге зависит, насколько серьезными физическими объектами могут стать данные метастабильные кристаллы.

Обратим внимание на одно обстоятельство. Мы рассматривали магнитные кристаллы, основу которых составляют атомы в 2S -состояниях. Сверхтонкие состояния атомов, которые могут представлять самостоятельный интерес, не влияют как на исследованные свойства, так и на способ создания метастабильных магнитных кристаллов.

Трудно в настоящее время говорить о возможностях рассматриваемых кристаллов. Они могут быть использованы как счетчики для потоков частиц, и прежде всего поляризованных. Возможно, на основе метастабильных магнитных кристаллов, используя сверхтонкие состояния атомов, удастся создать хорошие стандарты частоты или запоминающие устройства. Кристаллы метастабильного гелия могут быть источниками энергии для космических целей — их энергозапас составляет около 500 кДж/г. В этих заявлениях больше фантазии, чем уверенности, и поэтому сейчас преждевременно обсуждать эту тему, а следует обратиться к рассматриваемым метастабильным кристаллам как к физическим объектам. Несомненно, что метастабильные магнитные кристаллы являются забавным физическим объектом. Могут ли они стать интересным физическим объектом, покажут дальнейшие исследования. И цель данной заметки — стимулировать эти исследования.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wigner, H. V. Huntington, J. Chem. Phys. 3, 764 (1935).
2. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 39, 1798 (1960); 41, 565 (1961); 45, 2038 (1963).
3. В. П. Трубицын, ФТТ 7, 3363 (1966); 8, 862 (1966).
4. T. Schneider, Helv. Phys. Acta 42, 957 (1969).
5. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холос, ЖЭТФ 61, 2429 (1971); 62, 1492 (1972).
6. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968.
7. Б. М. Смирнов, Асимптотические методы в теории атомных столкновений, М., Атомиздат, 1973.
8. A. Dalgarno, W. D. Davison, Mol. Phys. 13, 479 (1967).
9. К. Т. Танг, J. M. Norbeck, P. R. Certain, J. Chem. Phys. 64, 3063 (1976).
10. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, ЖЭТФ 48, 939 (1965).
11. М. И. Чибисов, Г. В. Шляпников, ДАН СССР (1976).
12. W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 43, 2429 (1965).
13. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961.
14. Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов, Опт. и спектр. 29, 425 (1970).
15. R. D. Eppers, J. V. Dugan, R. W. Palmer, J. Chem. Phys. 62, 313 (1975).
16. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Л., «Наука», ЛО, 1975.
17. D. E. Pritchard et al., Phys. Rev. A2, 1932 (1970).
18. L. T. Cowley, M. A. D. Fluendy, K. P. Lawley, Trans. Far. Soc. 65, 2027 (1969).