



**Physik der
Kondensierten Materie 2**

Rudolf Gross

SS 2021

Teil 16

Vorlesungsstunde: 04.05.2021-2

- **Bohr-van Leeuwen Theorem:**
magnetische Eigenschaften können nicht klassisch erklärt werden → Magnetismus = Quantenphänomen
- **Gegenüberstellung von magnetischen und elektrischen Größen:**

Magnetisierung $\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V}$

$$M_i(\mathbf{r}', t') = \sum_j \int \chi_{ij}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') H_{\text{ext},j}(\mathbf{r}, t) d^3r dt$$

$$M_i(\mathbf{q}, \omega) = \sum_j \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) H_{\text{ext},j}(\mathbf{q}, \omega)$$

magnetisches Moment:

$$\mathbf{m} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i = \sum_i \frac{q_i \hbar}{2m} \frac{\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i}{\hbar} = \sum_i g_i \mu_B \frac{\mathbf{L}_i}{\hbar}$$

magnetische Flussdichte:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \mu_0 \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$$

$$B_i(\mathbf{q}, \omega) = \mu_0 \sum_j \mu_{ij}(\mathbf{q}, \omega) H_{\text{ext},j}(\mathbf{q}, \omega)$$

magnetische Permeabilität:

$$\mu_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$$

Bohrsches Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

Polarisation $\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}_{\text{el}}}{V}$

$$P_i(\mathbf{r}', t') = \epsilon_0 \sum_j \int \chi_{ij}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') E_{\text{ext},j}(\mathbf{r}, t) d^3r dt$$

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_{\text{ext},j}(\mathbf{q}, \omega)$$

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}_{\text{el}}}{V}$$

elektrisches Moment:

$$\mathbf{p}_{\text{el}} = \sum_i \mathbf{p}_{\text{el},i} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

elektrische Flussdichte:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$$

$$D_i(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0 \sum_j \epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{q}, \omega)$$

dielektrische Funktion:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$$

• *magnetisches Feld und magnetische Flussdichte:*

$$\begin{array}{lll} \text{H-Feld: } \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_q & \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} & \nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M} \neq 0 \\ \text{B-Feld: } \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} = \mu_0 (\mathbf{J}_q + \mathbf{J}_M) & \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \end{array}$$

• *lokales Magnetfeld:*

$$\mathbf{H}_{\text{lok}} = \mathbf{H}_{\text{mak}} + \mathbf{H}_L = \mathbf{H}_{\text{ext}} + \mathbf{H}_N + \mathbf{H}_L = \mathbf{H}_{\text{ext}} - N \mathbf{M} + \mathbf{M}/3$$

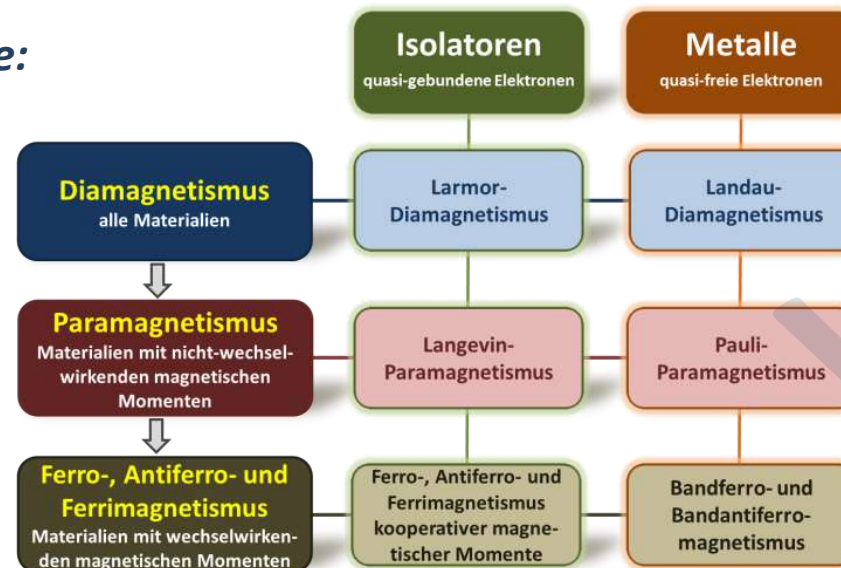
Lorentz-Feld $H_L = M/3$ und Entmagnetisierungsfeld $H_N = -NM$ sind für dia- und paramagnetische Materialien vernachlässigbar klein, da $M = \chi H_{\text{ext}} \sim \pm(10^{-4} - 10^{-6})H_{\text{ext}}$

• *diamagnetische,*
keine magn. Momente
vorhanden: $\chi_{\text{dia}} < 0$

paramagnetische und
nicht-ww magn. Momente
vorhanden: $\chi_{\text{para}} > 0$

ferromagnetische Materialien
ww magnetische
Dipole vorhanden

• *Klassifizierung magnetischer Phänomene:*



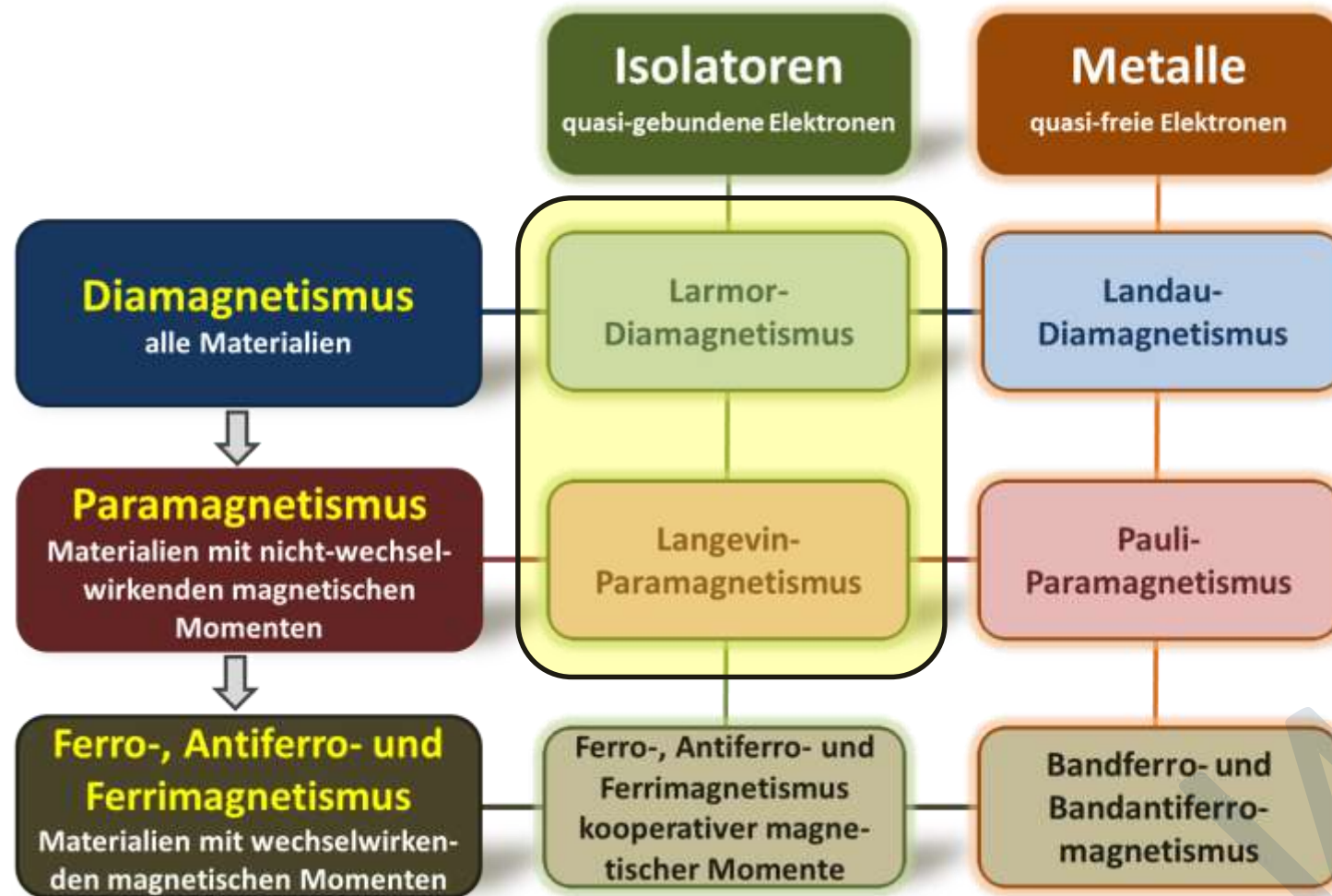
Kapitel 12

Magnetismus

WMM

12.3 Atomarer Dia- und Paramagnetismus

- Diskussion des Magnetismus von gebundenen Elektronen



12.3.1 Atome in homogenem Magnetfeld

- Frage: Wie ändert sich Energie der elektronischen Zustände in homogenem Magnetfeld?

- Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} + e\mathbf{A}]^2 + V(\mathbf{r})$$

es wird Coulomb-Eichung verwendet:

$$\phi = 0 \text{ und } \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

$$\Rightarrow \mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t \text{ und } \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

allgemein gilt:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi - \partial_t\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

mögliche Wahl des Vektorpotenzials: $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}_{\text{ext}}$, $\mathbf{B}_{\text{ext}} \parallel \hat{\mathbf{z}}$

- kinetische Energie aller Elektronen in FK:

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{2}\mathbf{r}_i \times \mathbf{B}_{\text{ext}} \right]^2$$

wir benutzen: $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a} = (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b}$

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_z B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

- wir benutzen $L_z = \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_z$, $\mu_z = -\frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_z = -\mu_B L_z / \hbar$ und $\mathcal{T}_0 = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2$

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 + \mu_B \frac{L_z}{\hbar} B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) = \mathcal{T}_0 + \Delta\mathcal{H}_\ell$$

12.3.1 Atome in homogenem Magnetfeld

- Energieänderung durch Spin:

$$\Delta\mathcal{H}_s = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = g_s \mu_B \sum_i \frac{\mathbf{s}_i}{\hbar} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = g_s \mu_B B_z \frac{S_z}{\hbar} \quad \text{mit } S_z = \sum_i (\mathbf{s}_i)_z, \quad g_s = \text{g-Faktor}$$

- gesamte Energieänderung durch Magnetfeld:

$$\Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{H}_\ell + \Delta\mathcal{H}_s = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + g_s S_z) B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

- Berechnung der Energieänderungen ΔE_n der atomaren Energien in Störungstheorie 2. Ordnung: (möglich, da Energieänderung durch Feld wesentlich kleiner als Energien der atomaren Niveaus $|n\rangle$)

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta\mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta\mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

WMI

12.3.1 Atome in homogenem Magnetfeld

- Berechnung der Energieänderungen ΔE_n der atomaren Energien in Störungstheorie 2. Ordnung:

$$\Delta \mathcal{H} = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + g_s S_z) B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta \mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta \mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle \\ &+ \frac{\mu_B^2 B_z^2}{\hbar^2} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \\ &+ \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \end{aligned}$$

Langevin-Paramagnetismus

Van Vleck-Paramagnetismus

Larmor-Diamagnetismus

2. Ordnungsbeitrag von 2. Term vernachlässigt!

- Größenordnung für Grundzustand $|0\rangle$:

- Langevin: $\langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle \simeq \hbar \quad \rightarrow \Delta E_n \simeq \mu_B B_z = \frac{e\hbar}{2m} B_z = \hbar \omega_c \quad \rightarrow \simeq 10^{-4} \text{ eV} \quad @ B_z = 1 \text{ T}$
- Van Vleck: $\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle \simeq \hbar \quad \rightarrow \Delta E_n \simeq \mu_B B_z \frac{\mu_B B_z}{E_n - E_{n'}} \sim (10^{-4} - 10^{-5}) \hbar \omega_c \quad @ B_z = 1 \text{ T}$
- Larmor: $\langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \simeq a_B^2 \quad \rightarrow \Delta E_n \simeq \left(\frac{\hbar e B_z}{m} \right)^2 / \left(\frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \right) \sim \frac{(\hbar \omega_c)^2}{E_H} \simeq 10^{-5} \hbar \omega_c \quad @ B_z = 1 \text{ T}$

→ Van Vleck-Paramagnetismus und Larmor-Diamagnetismus nur dann beobachtbar, wenn Langevin-Paramagnetismus verschwindet

12.3.2 Statistische Betrachtung

- Statistische Physik: Mit welcher Wahrscheinlichkeit werden Niveaus E_n besetzt?

- Wahrscheinlichkeit p_n , mit der Zustand E_n besetzt ist

$$p_n = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{Z}$$

$Z =$ Zustandssumme

- mittlere Energie $\langle E_n \rangle$ und freie Energie \mathcal{F}

$$\langle E_n \rangle = \frac{\sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} = \frac{\partial Z / \partial \beta}{Z}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

$$\mathcal{F} = U - TS = N \langle E_n \rangle - N T \tilde{S} = -N k_B T \ln Z$$

$$\tilde{S} = -k_B \sum_n p_n \ln p_n = \text{mittlere Entropie pro Teilchen}$$

- Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität

$$M_i = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext},i}} \right)_{V,T}$$

$$\chi_{ij} = \mu_0 \left(\frac{\partial M_i}{\partial B_{\text{ext},j}} \right)_{V,T} = -\frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext},i} \partial B_{\text{ext},j}} \right)_{V,T}$$

12.3.2 Faraday-Waage

- Welche Kraft wirkt auf einen magnetischen Festkörper in einem Feldgradient?

- Kraft pro Volumen ist proportional zu Gradient der freien Energiedichte:

$$\mathbf{f} = \frac{\mathbf{F}}{V} = -\frac{1}{V} \nabla \mathcal{F}$$

- Annahme: Feldgradient in x -Richtung:

$$d\mathcal{F} = \mathcal{F}[B(x + dx)] - \mathcal{F}[B(x)] = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} dx = -VM \frac{\partial B}{\partial x} dx \quad \text{da } M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B} \right)_{V,T}$$

$$f = -\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} = M \frac{\partial B}{\partial x}$$

Messung der Kraft auf Probe in bekanntem Feldgradienten ergibt M

→ **Faraday-Waage**

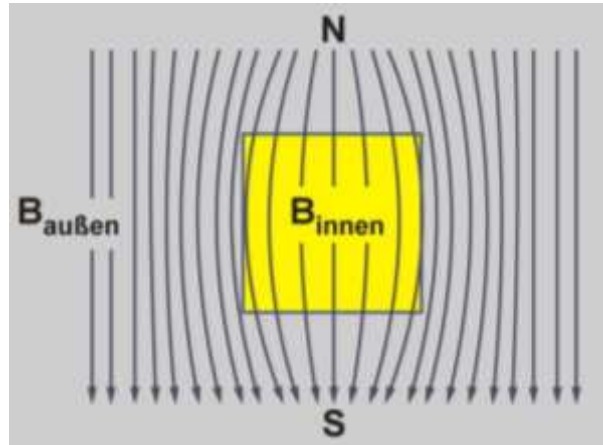
Vorzeichen der Kraft entgegengesetzt für dia- und paramagnetische Stoffe

12.3.2 Faraday-Waage

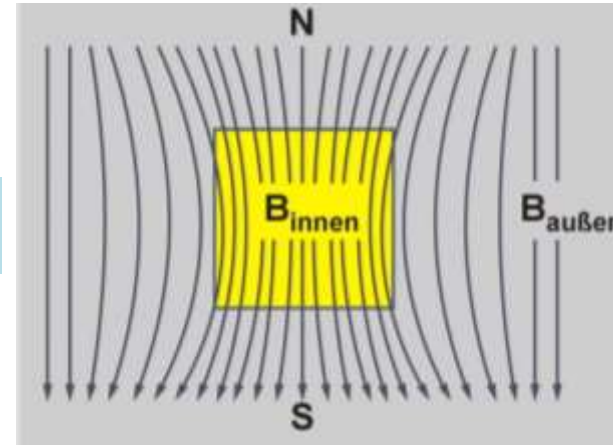
diamagnetischer Stoff

para- oder ferromagnetischer Stoff

$\chi < 0$

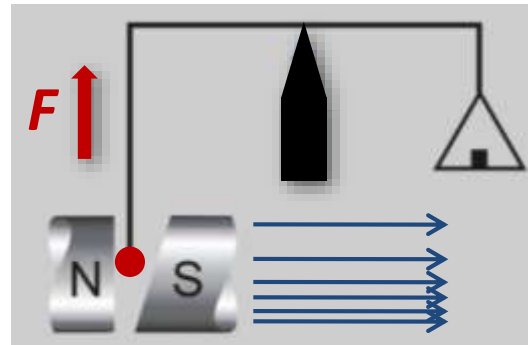


$\chi > 0$



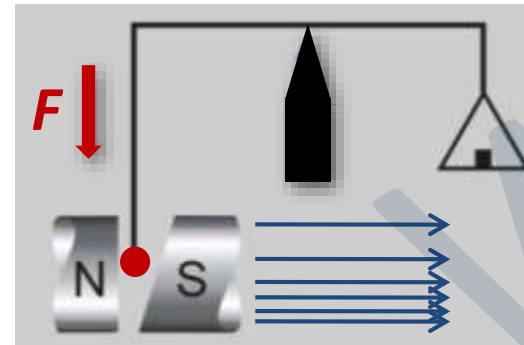
$$B_{\text{innen}} = \mu_0(H_{\text{ext}} + M) = (1 + \chi)\mu_0 H_{\text{ext}}$$

(χ = magnetische Suszeptibilität)



Stoff wird leichter

*Faraday-
Waage*



Stoff wird schwerer

12.3.2 Magnetische Levitation diamagnetischer Stoffe

Auftriebskraft = Schwerkraft

$$F_{\text{Auftrieb}} \propto \chi \cdot B \cdot \nabla_r B$$

Magnetfeld
Magnetfeldgradient

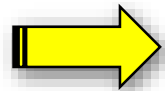
$$F_{\text{Schwerkraft}} \propto \rho \cdot g$$

Dichte
Erdbeschleunigung
9.8 m/s²

$$B \cdot \nabla_r B \left[\frac{\text{T}^2}{\text{m}} \right] \approx 0.02 \cdot \frac{\rho [\text{g/cm}^3]}{\chi}$$

- organische Materialien:**

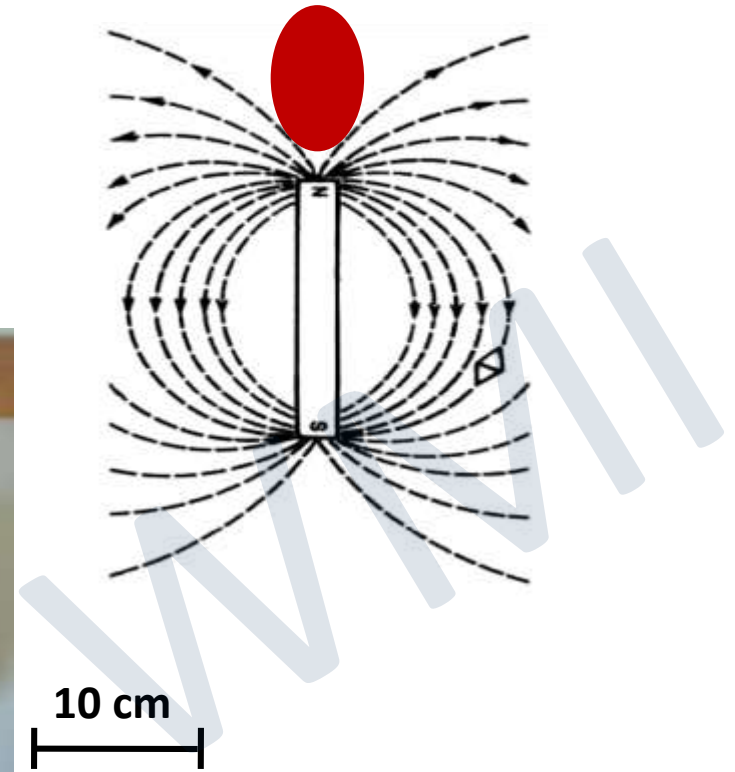
$\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3, \chi \approx -0,000 01$



$B \cdot \nabla_r B \approx 1\ 000 [\text{T}^2/\text{m}]$

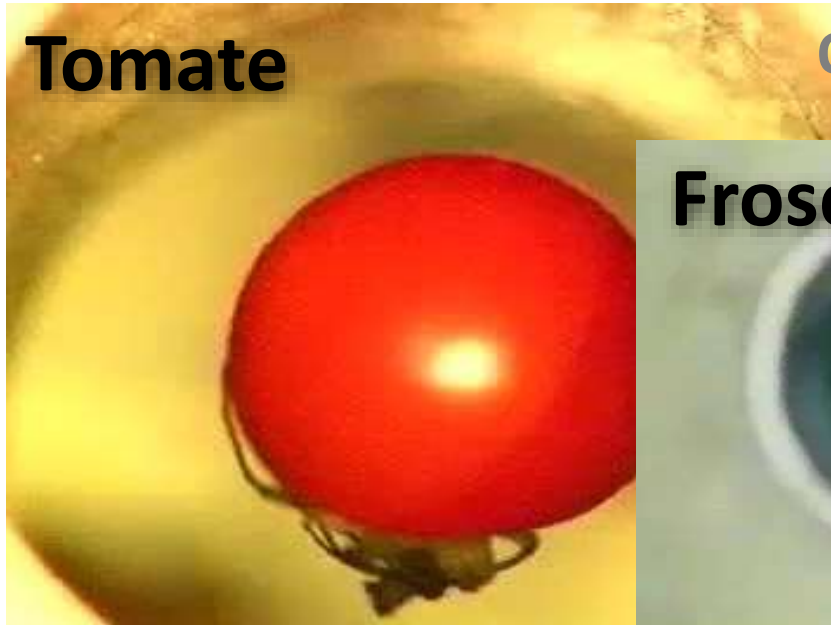
mit starken Magneten erreichbar:

$B = 20 \text{ T}, \nabla_r B = 100 \text{ T/m}$



12.3.2 Magnetische Levitation diamagnetischer Stoffe

Tomate



Quelle: <http://www.hfml.ru.nl/>

Frosch



Grashüpfer



Erdbeere



Wassertropfen

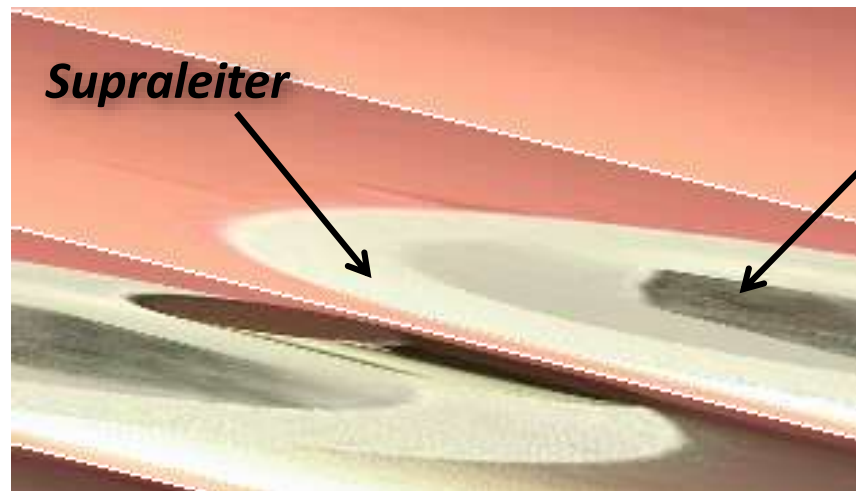
12.3.2 Atome in homogenem Magnetfeld

• *organische Materialien:* $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$, $\chi \approx -0,00001$

➡ $B \cdot \nabla_r B \approx 1000 \text{ [T}^2/\text{m]}$

• *Supraleiter:* $\rho \approx \text{einige g/cm}^3$, $\chi \approx -1$

➡ $B \cdot \nabla_r B \approx 0.01 \text{ [T}^2/\text{m]}$



Permanentmagnet

Supraleiter:

ideale Materialien für die magnetische Levitation



12.3.3 Larmor-Diamagnetismus

- Diamagnetismus von Atomen und Ionen mit ganz gefüllten Schalen

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle$$

$$+ \frac{\mu_B^2 B_z^2}{\hbar^2} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

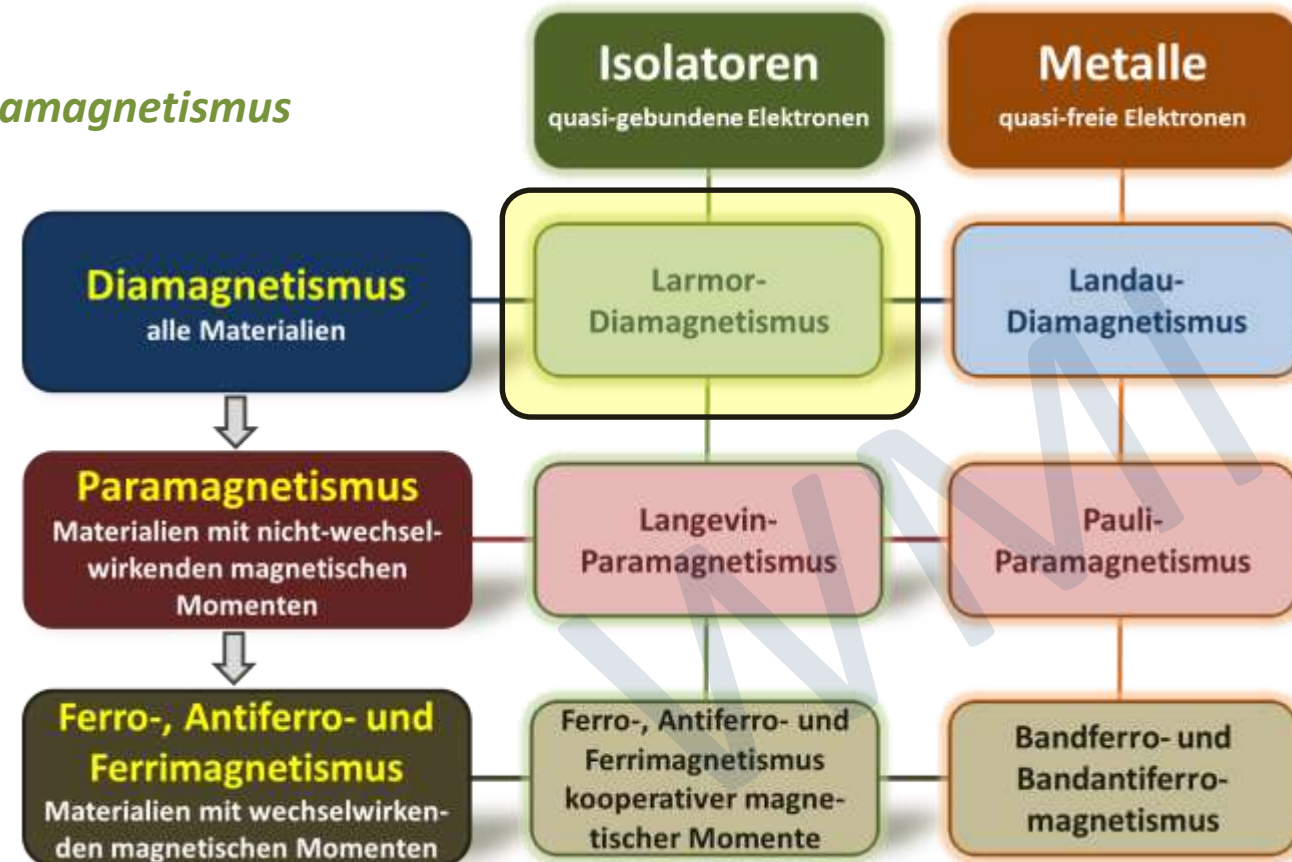
$$+ \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle$$

Langevin-Paramagnetismus

Van Vleck-Paramagnetismus

Larmor-Diamagnetismus

- Larmor-Diamagnetismus um mehr als 4 Größenordnungen schwächer als Langevin-Paramagnetismus
- nur beobachtbar, wenn Langevin-Paramagnetismus verschwindet:
 - $\langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle = 0$
 - vollkommen gefüllte Schalen (Edelgaskonfiguration)



12.3.3 Larmor-Diamagnetismus

- Diamagnetismus von Atomen und Ionen mit gefüllten Schalen: $L = S = J = 0$

$$\Delta E_n = \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle$$

➤ gefüllte Schalen sind kugelsymmetrisch: $\langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | y_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle$

- Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_z^2} \right)_{V,T} \Rightarrow \chi_{\text{dia}} = -\mu_0 \frac{e^2 N}{6m V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle$$

- Beitrag der äußersten Schale dominiert wegen größtem r :

$$\langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \approx Z_a r_a^2$$

Z_a = Zahl der Elektronen in äußerster Schale mit Radius r_a

$$\Rightarrow \chi_{\text{dia}} \approx -\mu_0 \frac{e^2 N}{6m V} Z_a r_a^2$$

Größenordnung: $\chi_{\text{dia}} \approx -(10^{-4} - 10^{-6})$

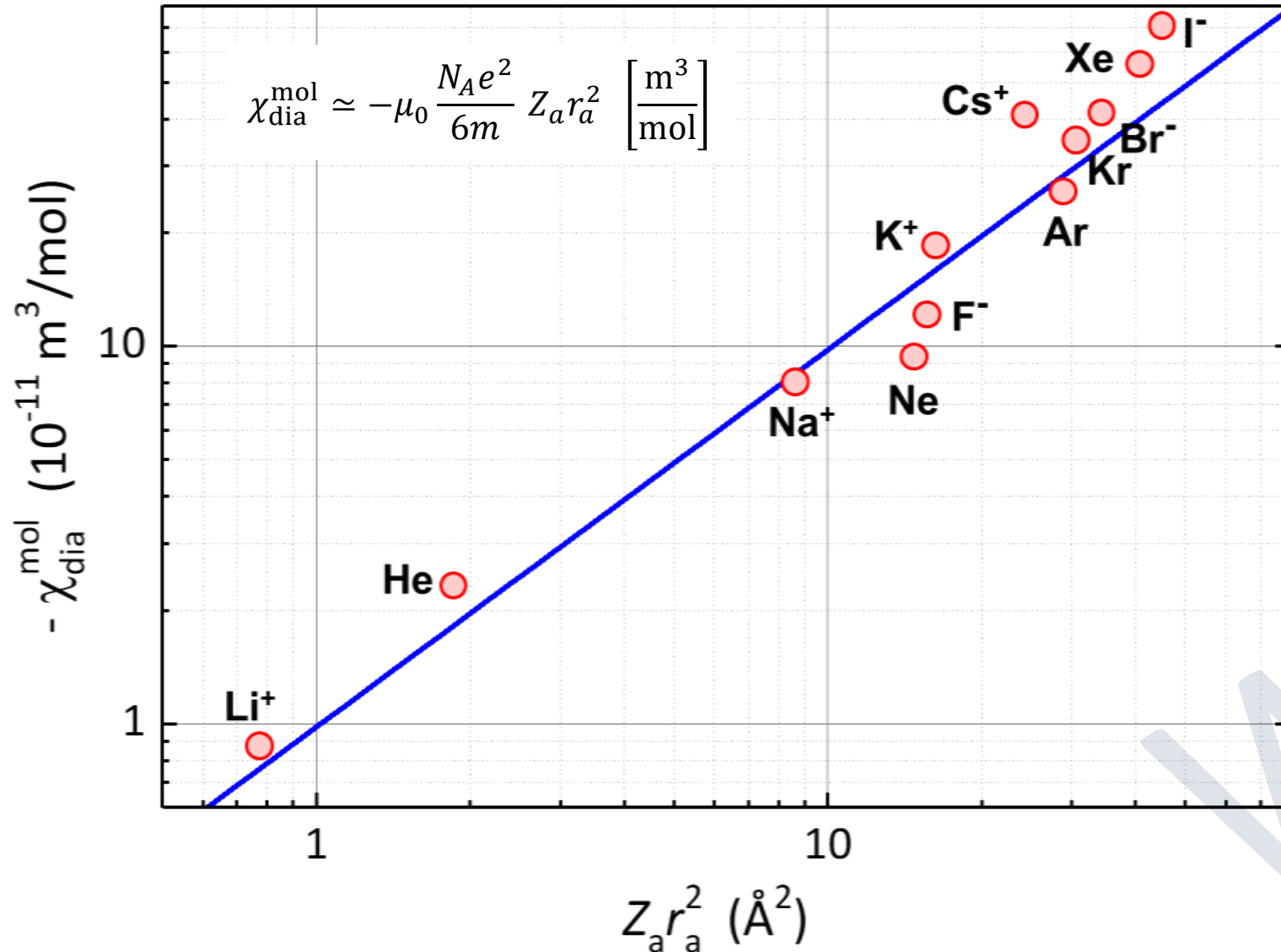
- molare Suszeptibilität und Massensuszeptibilität

$$\chi_{\text{dia}}^{\text{mol}} = \frac{M_{\text{mol}}}{\rho} \chi_{\text{dia}} \approx -\mu_0 \frac{N_A e^2}{6m} Z_a r_a^2 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$$

$$\chi_{\text{dia}}^{\text{mass}} = \frac{\chi_{\text{dia}}}{\rho} \approx -\mu_0 \frac{e^2}{6m} \frac{1}{M_A} Z_a r_a^2 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$$

12.3.3 Larmor-Diamagnetismus

- Molare magnetische Suszeptibilität von einigen Atomen und Ionen mit Edelgaskonfiguration



12.3.4 Magnetisch Momente

- Wie groß sind die magnetischen Momente von Atomen mit nicht ganz vollen Schalen ?

– Zahl der Zustände pro Schale: $2(2\ell + 1), \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ (s, p, d, f, ... Schale)

– Russel-Saunders-Kopplung:
$$\mathbf{L} = \sum_i \boldsymbol{\ell}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{Hundsche Regeln}}$$

– magnetisches Moment: $\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \mu_B \frac{\mathbf{J}}{\hbar}, \quad \mathbf{J}^2 = J(J + 1)\hbar^2$

$$\mu_J = -g_J \mu_B \sqrt{J(J + 1)}$$

$$\mu_z = -g_J \mu_B m_J, \quad -J \leq m_J \leq +J$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{(Landéscher } g\text{-Faktor)}$$

– effektive Magnetonezahl: $p = g_J \sqrt{J(J + 1)} \quad \Rightarrow \quad \mu_J = p \mu_B$



12.3.4 Hundzsche Regeln

- Wie koppeln Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls eines Atoms ?

I. Maximierung von S:

Minimierung der Coulomb-Abstoßung: folgt aus Pauli-Prinzip, Elektronen mit gleichem Spin können nicht an gleichem Ort sein

II. Maximierung von L:

Reduktion der Coulomb-Energie durch gleichmäßige Verteilung der Elektronen, bei halber Füllung liegt $L = 0$ vor (wegen I.)

III. Kopplung von L und S zu J:

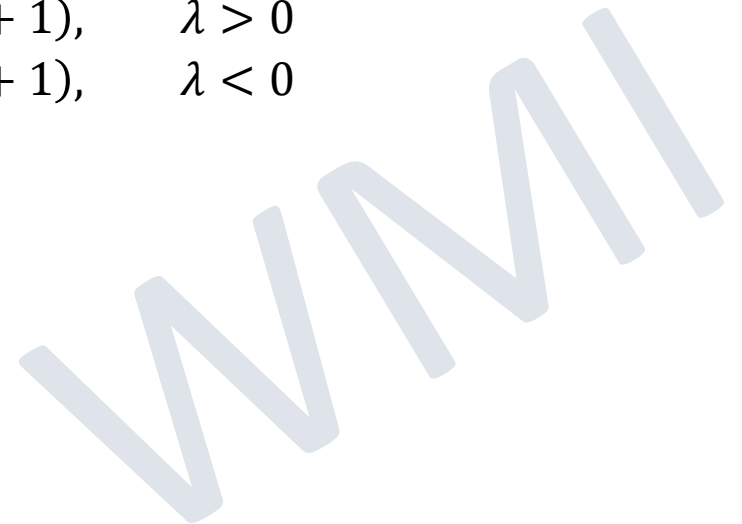
Minimierung der Spin-Bahn-WW:

$$J = \begin{cases} |L - S| & \text{für } n < (2\ell + 1), \quad \lambda > 0 \\ L + S & \text{für } n > (2\ell + 1), \quad \lambda < 0 \end{cases}$$

– spektroskopische Notation:

$$2S+1 L_J$$

$$L = S, P, D, F, \dots$$



12.3.4 Hundsche Regeln



Carl *Friedrich* von Weizsäcker und *Friedrich Hund*

Friedrich Hund

geboren am 4. Februar 1896 in Karlsruhe, gestorben am 31. März 1997 in Göttingen

12.3.4 Hund'sche Regeln

- Seltene Erden: [Xe]-Grundkonfiguration und teilweise gefüllte 4f-Schale

Ion	Konfiguration	Schema $m_\ell = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	S	$L = \Sigma m_\ell $	J	Term	p (berechnet)	p (Experiment)
La ³⁺	[Xe]4f ⁰		0	0	0	¹ S ₀	0	0
Ce ³⁺	[Xe]4f ¹	↑	1/2	3	5/2	² F _{5/2}	2.54	2.4
Pr ³⁺	[Xe]4f ²	↑ ↑	1	5	4	³ H ₄	3.58	3.5
Nd ³⁺	[Xe]4f ²	↑ ↑ ↑	3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}	3.62	3.5
Pm ³⁺	[Xe]4f ⁴	↑ ↑ ↑ ↑	2	6	4	⁵ I ₄	2.68	--
Sm ³⁺	[Xe]4f ⁵	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}	0.84	1.5
Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	0	⁷ F ₀	0	3.4
Gd ³⁺	[Xe]4f ⁷	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}	7.94	8.0
Tb ³⁺	[Xe]4f ⁸	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6	⁷ F ₆	9.72	9.5
Dy ³⁺	[Xe]4f ⁹	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}	10.63	10.6
Ho ³⁺	[Xe]4f ¹⁰	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	2	6	8	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er ³⁺	[Xe]4f ¹¹	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm ³⁺	[Xe]4f ¹²	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	1	5	6	³ H ₆	7.57	7.3
Yb ³⁺	[Xe]4f ¹³	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	1/2	3	7/2	² F _{7/2}	4.54	4.5
Lu ³⁺	[Xe]4f ¹⁴	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	0	0	0	¹ S ₀	0	0

gemessenes magnetisches Moment stimmt sehr gut mit dem nach den Hund'schen Regeln berechneten Moment überein

12.3.4 Hund'sche Regeln

- 3d-Übergangsmetalle: teilweise gefüllte 3d-Schale

Ion	Konfiguration	Schema $m_\ell = +2, +1, 0, -1, -2,$	S	$L = \Sigma m_\ell $	J	Term	$p = g_J [J(J+1)]^{1/2}$	$p = g_S [S(S+1)]^{1/2}$	p (Exp.)
Ti ³⁺ V ⁴⁺	[Ar]3d ¹	↑	1/2	2	3/2	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	[Ar]3d ²	↑ ↑	1	3	2	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ V ²⁺ Mn ⁴⁺	[Ar]3d ³	↑ ↑ ↑	3/2	3	3/2	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ Cr ²⁺	[Ar]3d ⁴	↑ ↑ ↑ ↑	2	2	0	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ Mn ²⁺	[Ar]3d ⁵	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	0	5/2	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	2	4	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	[Ar]3d ⁷	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3/2	3	9/2	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1	3	4	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1/2	2	5/2	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9
Zn ²⁺	[Ar]3d ¹⁰	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0	¹ S ₀	0	0	0

magnetische Moment folgt nicht aus Hund'schen Regeln

- starke elektrische Felder der Nachbaratome sind wirksam (im Gegensatz zu 4f-Elektronen)
 - ➔ Kristallfeldaufspaltung >> Spin-Bahn-Kopplung
- Entkopplung von L und S ,
 - ➔ J verliert Bedeutung, z-Komponente keine Konstante der Bewegung, Mittelwert verschwindet
 - ➔ Quenchen des Bahndrehimpulses
 - ➔ magnetische Moment durch S bestimmt

12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

- Paramagnetismus in Isolatoren mit Atomen und Ionen mit nicht ganz gefüllten Schalen

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle$$

$$+ \frac{\mu_B^2 B_z^2}{\hbar^2} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

$$+ \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle$$

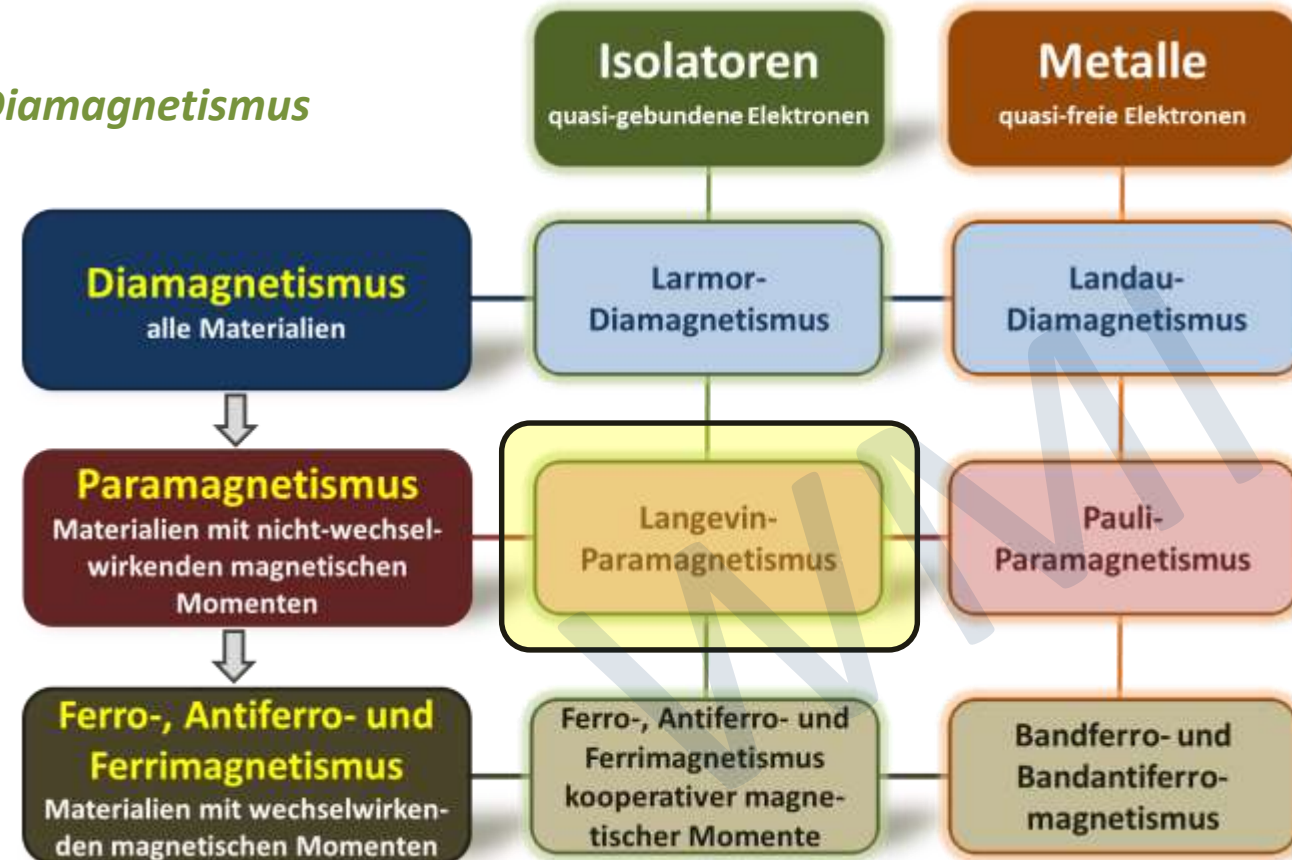
Langevin-Paramagnetismus

Van Vleck-Paramagnetismus

Larmor-Diamagnetismus

➤ **Langevin-Paramagnetismus dominiert**

um typischerweise mehr als 4 Größenordnungen stärker als Van Vleck Paramagnetismus und Larmor-Diamagnetismus



12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

- Wie groß ist mittlere Ausrichtung von vorhandenen magnetischen Dipolen durch \mathbf{B}_{ext} ?

(Diskussion vollkommen analog zu Diskussion von Orientierungspolarisation in Abschnitt 11.5)

- **Relevante Energien:**

- potentielle Energie von magnetischem Dipol in $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{ext}}$: $E_{\text{pot}} = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = -\mu_J B_{\text{ext}} \cos \theta$
- thermische Energie: $E_{\text{th}} = k_B T$

I. Klassische Behandlung

- **Annahmen:**

- $\mu_J B_{\text{ext}} \ll k_B T$ → geringe Ausrichtung von Dipolen → $H_{\text{lok}} \simeq H_{\text{ext}}$, $\mathbf{H}_{\text{ext}} \parallel \hat{\mathbf{z}}$
- klassische Behandlung → $J \rightarrow \infty$, → klassische Dipole, können jede beliebige Orientierung einnehmen

- **Ergebnis aus Abschnitt 11.5:**

Langevin-Funktion

$$\frac{\langle \mu_{J,z} \rangle}{\mu_J} = \coth y - \frac{1}{y} = \mathcal{L}(y) = \coth \left(\frac{\mu_J B_{\text{ext}}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_J B_{\text{ext}}} \quad y = \mu_J B_{\text{ext}} / k_B T$$

- Näherung für $\mu_J B_{\text{ext}} \ll k_B T$: $\coth y \simeq \frac{1}{y} + \frac{y}{3}$:

$$\frac{\langle \mu_{J,z} \rangle}{\mu_J} \simeq \frac{y}{3} = \frac{\mu_J B_{\text{ext}}}{3 k_B T}$$

12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

– Magnetisierung:

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_{J,z} \rangle = n_V \langle \mu_{J,z} \rangle$$

Sättigungsmagnetisierung: $M_s = \frac{N}{V} \mu_J = n_V \mu_J$

$$\frac{\langle \mu_{J,z} \rangle}{\mu_J} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu_J B_{\text{ext}}}{3k_B T}$$



$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu_J B_{\text{ext}}}{3k_B T}$$

bzw.

$$M \approx \frac{n_V \mu_J^2 B_{\text{ext}}}{3k_B T}$$

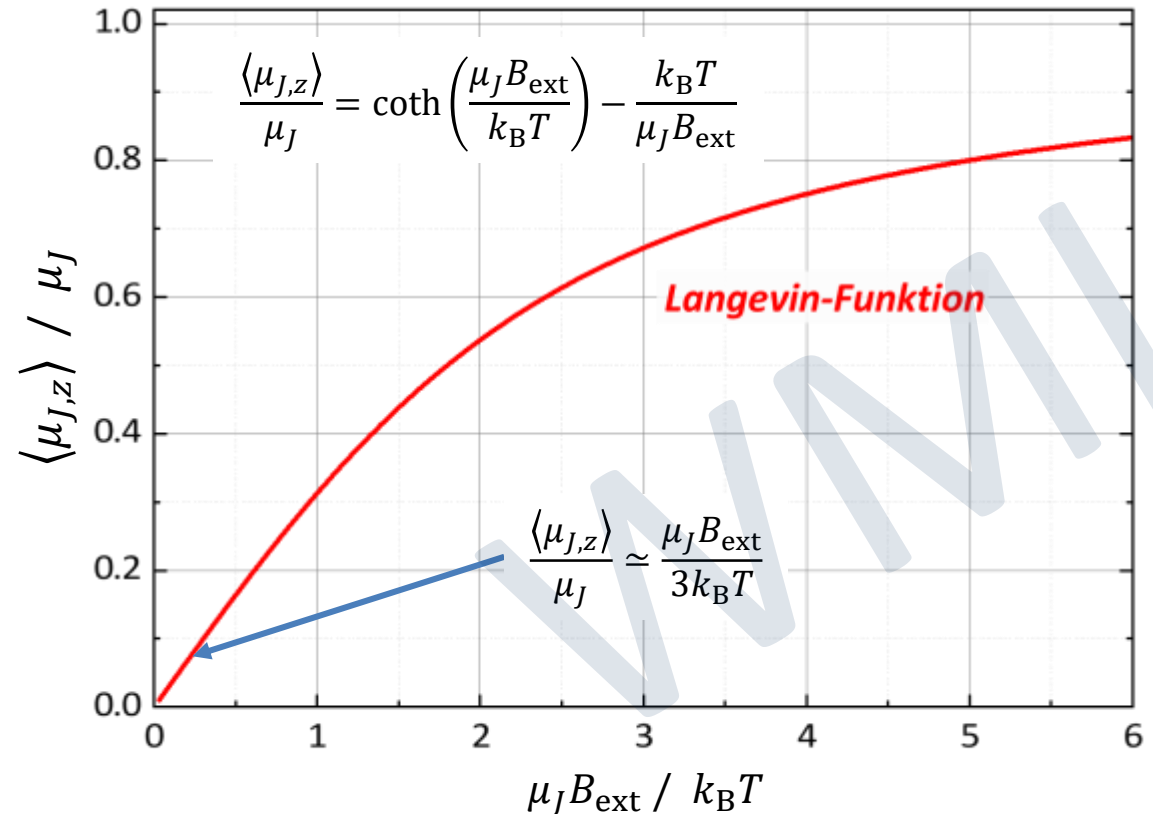
– Suszeptibilität:

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{V,T} = \frac{n_V \mu_0 \mu_J^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

$$C = \frac{n_V \mu_0 \mu_J^2}{3k_B} \quad \text{Curie-Konstante}$$

– zum Vergleich: Orientierungspolarisation

$$\chi_{\text{dip}} = \frac{C}{T} \quad C = \frac{n_V p_{\text{dip}}^2}{3\epsilon_0 k_B}$$



• **Atome im homogenen Magnetfeld:**

$$\Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{H}_\ell + \Delta\mathcal{H}_s = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + g_s S_z) B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad \text{Energieänderung im Magnetfeld}$$

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta\mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta\mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad \text{Berechnung der Änderung der Gesamtenergie in Magnetfeld in Störungstheorie 2. Ordnung}$$

• **atomarer Dia- und Paramagnetismus: Atome im homogenen Magnetfeld**

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle \quad \text{Langevin-Paramagnetismus}$$

$$+ \frac{\mu_B^2 B_z^2}{\hbar^2} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad \text{Van Vleck-Paramagnetismus} \quad \text{Änderung der Energieniveaus durch WW mit externem Magnetfeld}$$

$$+ \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \quad \text{Larmor-Diamagnetismus}$$

- Größenordnung:
- (i) $\Delta E_n \simeq \hbar\omega_c \sim 10^{-4} \text{ eV @ 1 T}$
 - (ii) $\Delta E_n \simeq \hbar\omega_c \cdot \frac{\hbar\omega_c}{E_n - E_{n'}} \ll \hbar\omega_c$, da $E_n - E_{n'} \simeq$ einige 1 eV
 - (iii) $\Delta E_n \simeq \hbar\omega_c \cdot \frac{\hbar\omega_c}{E_H} \ll \hbar\omega_c$, da $E_H = 13,6 \text{ eV}$

➔ Langevin-Paramagnetismus dominiert, Van Vleck-Paramagnetismus oder Larmor-Diamagnetismus nur beobachtbar, wenn Langevin-Paramagnetismus verschwindet ($L = S = J = 0$: Edelgaskonfiguration)

• **Statistische Physik: Besetzungswahrscheinlichkeit der Niveaus**

mittlere Energie: $\langle E_n \rangle = \frac{\partial Z / \partial \beta}{Z}$ mittlere Entropie: $\tilde{S} = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$ $\beta = 1/k_B T$

freie Energie: $\mathcal{F} = U - TS = N \langle E_n \rangle - N T \tilde{S} = -N k_B T \ln Z$

→ $M_i = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext},i}} \right)_{V,T}$ $\chi_{ij} = \mu_0 \left(\frac{\partial M_i}{\partial B_{\text{ext},j}} \right)_{V,T} = -\frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext},i} \partial B_{\text{ext},j}} \right)_{V,T}$

• **Kraft auf magnetisierte Probe in Feldgradient**

$d\mathcal{F} = \mathcal{F}[B(x + dx)] - \mathcal{F}[B(x)] = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} dx = -VM \frac{\partial B}{\partial x} dx \Rightarrow f = -\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} = M \frac{\partial B}{\partial x}$

→ Messung der Kraft auf Probe in bekanntem Feldgradienten ergibt M → **Faraday-Waage**

• **Larmor-Diamagnetismus ($J = 0$)**

- Atome mit gefüllten Schalen, kugelsymmetrisch: $L = S = 0$
- Größenordnung: $\chi_{\text{dia}} \approx 10^{-4} - 10^{-6}$

$\chi_{\text{dia}} = -\mu_0 \frac{e^2 N}{6m V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle$
 $Z_a r_a^2$

• **Atomare magnetische Momente ($J \neq 0$)**

- Russel-Saunders-Kopplung:

$L = \sum_i \ell_i, S = \sum_i s_i, J = L + S$

Hundsche Regeln

→ $\mu_J = -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$
 $\mu_J = -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} = \mu_B p$ $\mu_z = -g_J \mu_B m_J, -J \leq m_J \leq +J$
Landéscher g-Faktor **effektive Magnetonzahl**
 $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$

- **Langevin-Paramagnetismus in Isolatoren**

(i) **klassische Betrachtung** → magnetisches Moment μ_J in äußerem Feld: $E = -\mu_J \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = -\mu_J B_{\text{ext}} \cos \theta$
 → beliebige Winkel θ sind möglich

- Statistik: mittleres magnetisches Moment in z-Richtung

$$\frac{\langle \mu_{J,z} \rangle}{\mu_J} = \mathcal{L}(y) = \coth\left(\frac{\mu_J B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_J B_{\text{ext}}}$$

Langevin-Funktion $y = \mu_J B_{\text{ext}} / k_B T$

→ $y \ll 1$

$$\left\{ \begin{array}{l} M \simeq \frac{n_V \mu_J^2 B_{\text{ext}}}{3k_B T} \\ \chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{V,T} = \frac{n_V \mu_0 \mu_J^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \end{array} \right. \quad \text{Curie-Gesetz}$$

