



**Physik der  
Kondensierten Materie 2**

**Rudolf Gross**

**SS 2021**

**Teil 17**

**Vorlesungsstunde: 11.05.2021-1**

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

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

## • 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:  $\chi_{\text{dia}} \approx 10^{-4} - 10^{-6}$

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

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

- Russel-Saunders-Kopplung:

$$\underline{L = \sum_i \ell_i, \quad S = \sum_i s_i, \quad J = L + S}$$

*Hundsche Regeln*

$$\begin{aligned} \mu_J &= -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \\ \mu_J &= -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} = \mu_B p \quad \mu_z = -g_J \mu_B m_J, -J \leq m_J \leq +J \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ &\text{Landéscher g-Faktor} \qquad \text{effektive Magnetonenzahl} \\ g_J &= 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad p = g_J \sqrt{J(J+1)} \end{aligned}$$

## • Langevin-Paramagnetismus in Isolatoren

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

→  $y \ll 1$

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

WMI

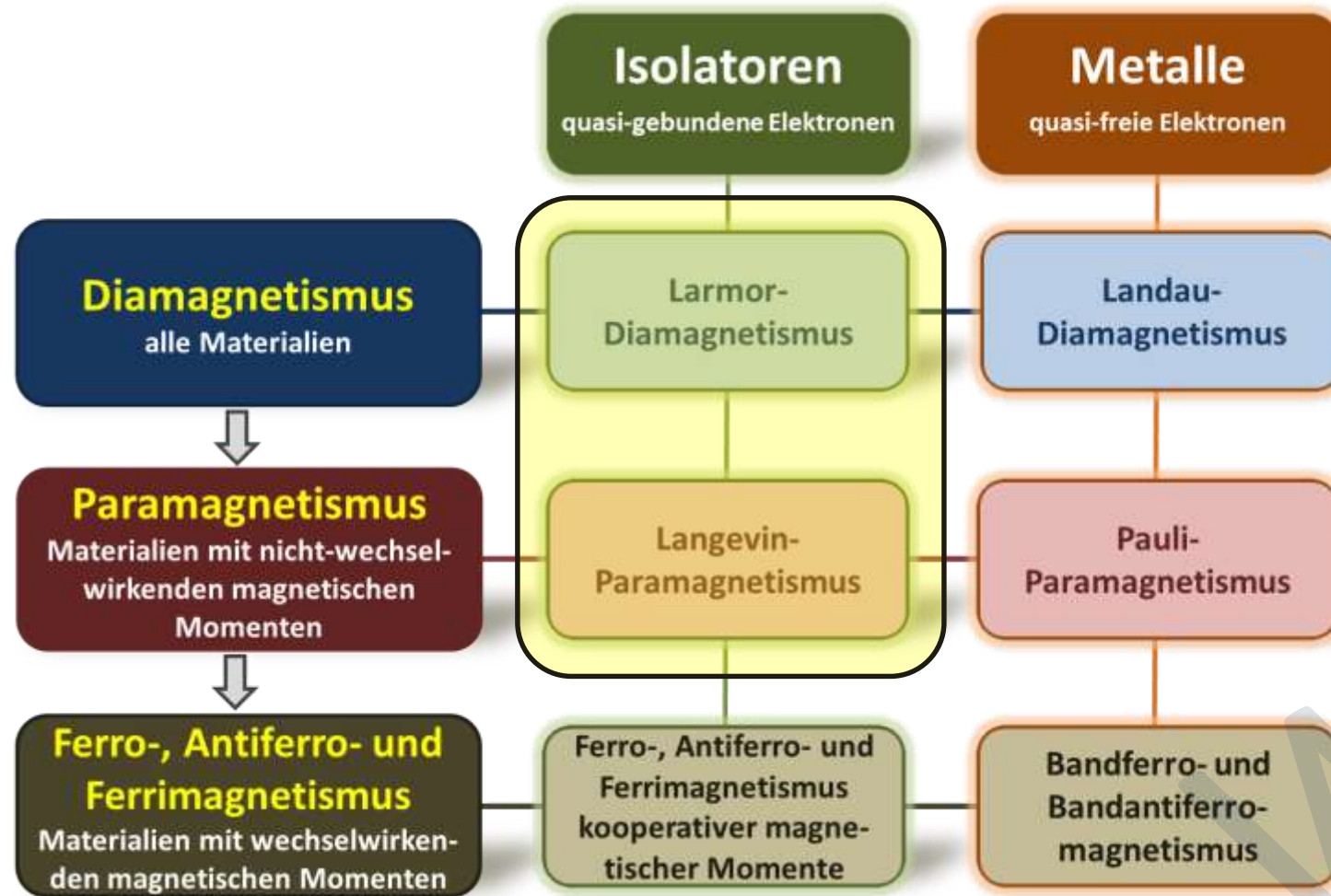
# Kapitel 12

## Magnetismus

WMM

# 12.3 Atomarer Dia- und Paramagnetismus

- Diskussion des Magnetismus von gebundenen Elektronen



# 12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

## II. Quantenmechanische Behandlung

### – Annahmen:

- Quantenmechanisches  $(2J + 1)$ -Niveausystem:
  - ➔  $(2J + 1)$  Einstellmöglichkeiten des magn. Moments bez. Quantisierungsachse:  $-J \leq m_J \leq +J$
- $E = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +g_J \mu_B \frac{J}{\hbar} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +g_J \mu_B B_{\text{ext}} m_J = \pm \frac{1}{2} g_J \mu_B B_{\text{ext}} = \pm \mu_{\text{eff}} m_J$ 
  - ➔ Vorzeichen wechselt, da  $\mathbf{J}$  antiparallel zu  $\boldsymbol{\mu}_J$

### a. Quantenmechanisches Zweiniveausystem: zuerst Diskussion für $J = 1/2$

- mittlerer Wert für die **magnetische Quantenzahl**:  $\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} m_J \exp(-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T)}{\sum_{m_J=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \exp(-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T)}$
- **Magnetisierung**:  $M = \frac{N}{V} \langle \mu_J \rangle = -n_V g_J \mu_B \langle m_J \rangle = n_V \mu_{\text{eff}} \frac{\exp\left(+\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right)}{\exp\left(+\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right)} = n_V \mu_{\text{eff}} \tanh\left(\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right)$ 
  - ➔  $\tanh x = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x})$

# 12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

– **Magnetisierung und Suszeptibilität:**

$$M = M_s \tanh\left(\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right)$$

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}}\right)_{V,T}$$

mit Sättigungsmagnetisierung  $M_s = n_V \mu_{\text{eff}}$

➤ Näherung für  $x = \mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}} / k_B T \ll 1$ :  $\tanh x \simeq x$     **Wichtig:  $x \simeq 0,002$  @  $B_{\text{ext}} = 1$  T,  $T = 300$  K,  $\mu_{\text{eff}} = \mu_B$**

$$M = M_s \frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T} = \frac{n_V \mu_{\text{eff}}^2 B_{\text{ext}}}{k_B T}$$

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

$$C = \frac{n_V \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{k_B}$$

**Curie-Konstante**

Faktor 1/3 Unterschied zu klassischem Ergebnis

**b. Quantenmechanisches  $(2J + 1)$ -Niveausystem: Brillouin-Funktionen  $B_J(y)$**

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{2J + 1}{2J} \coth\left(\frac{2J + 1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right)$$

$$\text{mit } y = x \cdot J = \frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T} J = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} J$$

➤ Näherung für  $y = g_J \mu_B B_{\text{ext}} J / k_B T \ll 1$ :  $\coth y \simeq \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \dots \Rightarrow B_J(y) \simeq \frac{J+1}{3J} y = \frac{J+1}{3} x$

$$M = \frac{n_V J(J + 1) g_J^2 \mu_B^2 B_{\text{ext}}}{3k_B T} =$$

$$\chi = \frac{n_V \mu_0 J(J + 1) g_J^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

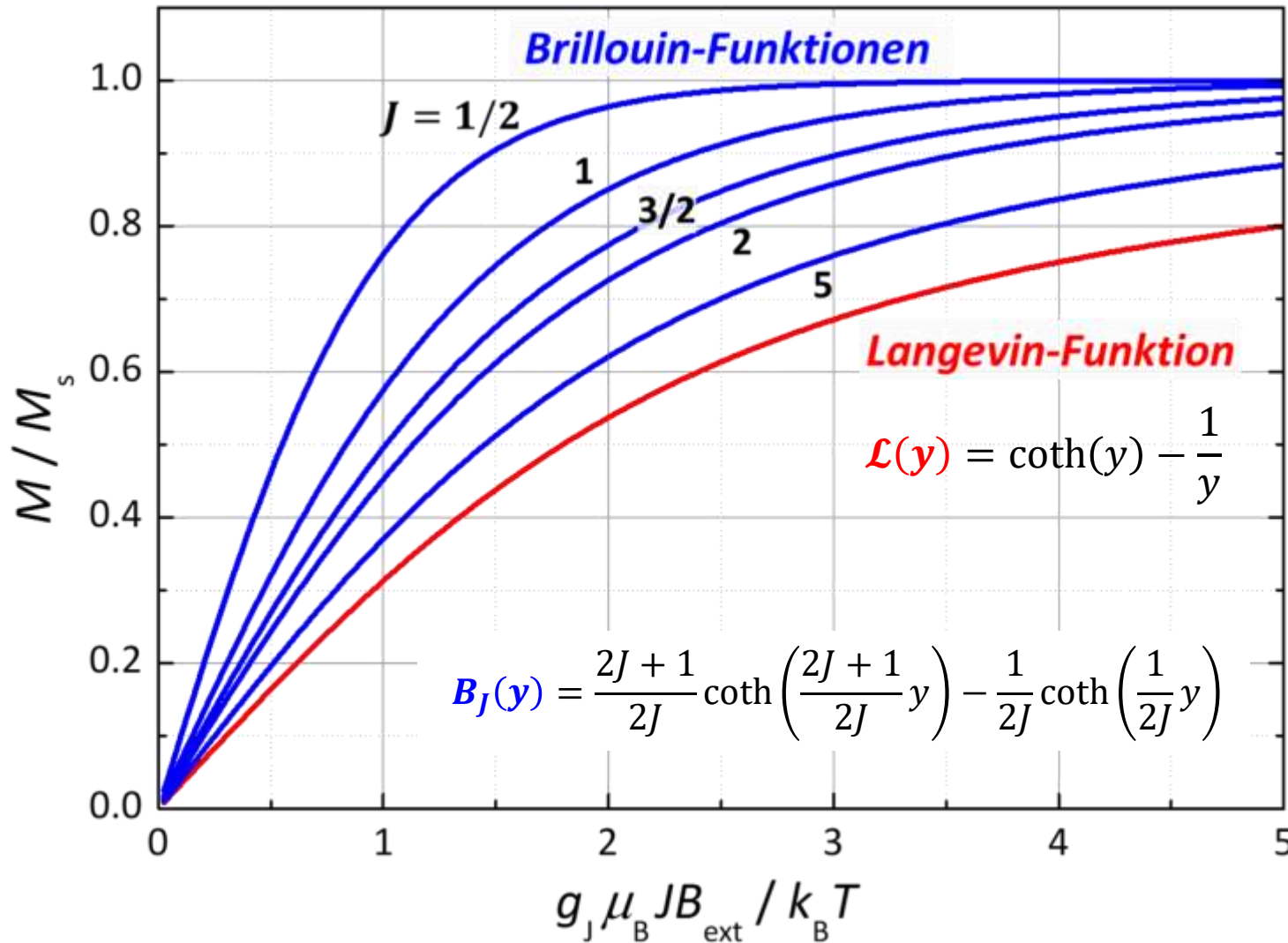
$$C = \frac{n_V \mu_0 J(J + 1) g_J^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{n_V \mu_0 p^2 \mu_B^2}{3k_B}$$

effektive Magnetonzahl:  $p = g_J \sqrt{J(J + 1)}$



# 12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

- Langevin-Funktion  $\mathcal{L}(y)$  und Brillouin-Funktionen  $B_J(y)$



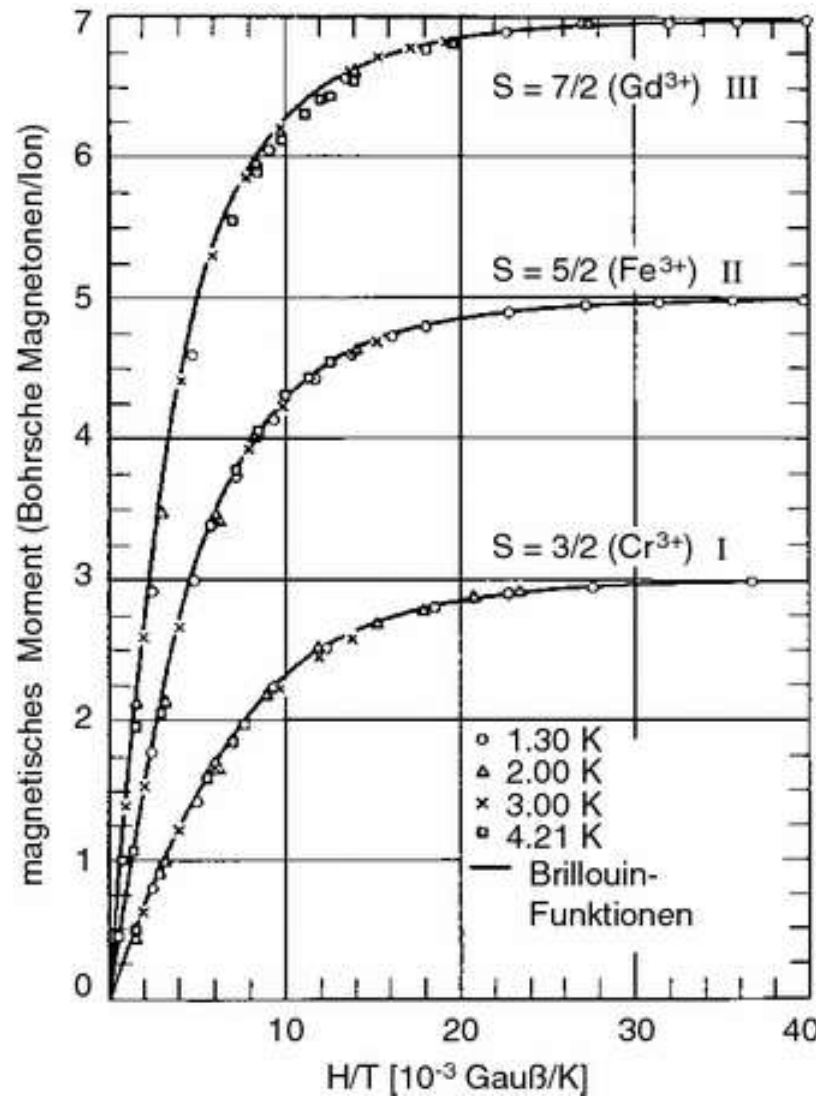
**Wichtig:**

$x \simeq 0,002$  @  $J = \frac{1}{2}$ ,  $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$ ,  $T = 300 \text{ K}$

- bei RT befindet man sich immer im linearen Bereich der Brillouin-Funktionen
- volle Aufnahme der Brillouin-Funktionen erfordert hohe Magnetfelder und niedrige Temperaturen
- Curie-Gesetz gilt nur im linearen Bereich

# 12.3.5 Langevin-Paramagnetismus

- Brillouin-Funktionen



Gadolinium-Sulfat-Oktahydrat  
 $S = \frac{7}{2}, L = 0, J = \frac{7}{2}, g_J = 2$

Eisen-III-Alaun  
 $S = \frac{5}{2}, L = 0, J = \frac{5}{2}, g_J = 2$

Kalium-Chrom-Alaun  
 $S = \frac{3}{2}, J = \frac{3}{2}, g_J = 2$   
 L ist gequenscht



KCr(SO4)2

*Bestimmung von J bzw. S durch Messung der Brillouin-Funktion*

$$B_J(y) = \frac{2J + 1}{2J} \coth\left(\frac{2J + 1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right)$$

$$y = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} J$$

Sättigungsmagnetisierung:  
 $M_S = n g_J \mu_B J$

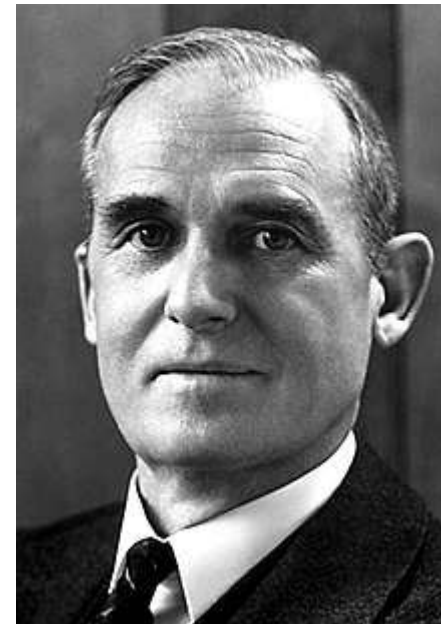
# 12.3.7 Adiabatische Entmagnetisierung

- Anwendung von paramagnetischen Materialien für Kühlverfahren
  - vorgeschlagen von **Peter Debye** und **William Giauque** (1926/27)
  - Prinzip: Ausnutzen der Entropieänderung eines paramagnetischen Stoffes als Funktion von  $B_{\text{ext}}$
  - erreichbare Endtemperatur
    - mit Entmagnetisierung paramagnetischer Stoffe: etwa 1 mK
    - mit Kernentmagnetisierung: etwa 1  $\mu\text{K}$



**Peter Debye**

24.03.1884 – 02.11.1966



**William Francis Giauque**

12.05.1895 – 28.03.1982



# 12.3.7 Adiabatische Entmagnetisierung

- Physikalische Grundlagen: wir betrachten System aus  $N$  Spins mit jeweils  $2J + 1$  Einstellmöglichkeiten

- Schritt 1: Anschalten von  $B_{\text{ext}}$  bei  $T = \text{const.}$**  (isotherme Magnetisierung, Ankopplung an Wärmesenke)

$$B_{\text{ext}} = 0: S = Nk_B \ln(2J + 1)$$

$$B_{\text{ext}} > 0: S < Nk_B \ln(2J + 1)$$



→ Niveaufspaltung wird größer: Entropie/Zahl der zugänglichen Zustände nimmt ab; da  $T = \text{const.}$ , muss  $\Delta Q$  abgegeben werden

→ Spinsystem gibt Wärmemenge  $\Delta Q = T \Delta S$  ab (wird an Wärmesenke mit konstanter Temperatur abgegeben)

- Schritt 2: Abschalten von  $B_{\text{ext}}$  bei  $S = \text{const.}$**  (adiabatische Entmagnetisierung, Abkoppeln von Wärmesenke)

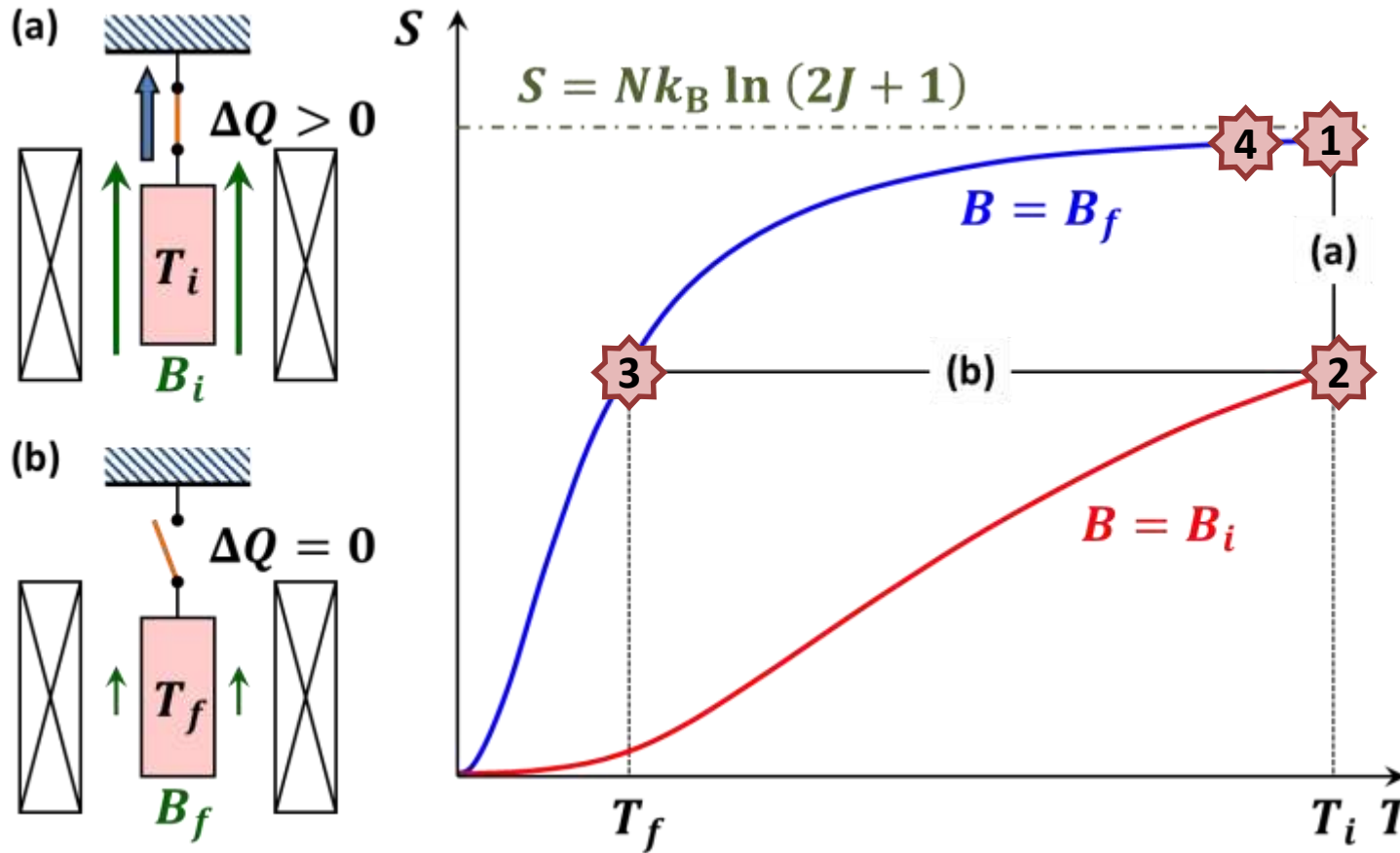


→ Niveaufspaltung wird kleiner: da  $S$ /Zahl der zugänglichen Zustände gleich bleiben muss, muss  $T$  abnehmen

→ da  $S$  eine Funktion von  $\mu B_{\text{ext}}/k_B T$  ist, muss für  $S = \text{const.}$  auch  $B_{\text{ext}}/T$  konstant sein →  $\frac{B_{\text{Anfang}}}{T_{\text{Anfang}}} = \frac{B_{\text{Ende}}}{T_{\text{Ende}}}$

# 12.3.7 Adiabatische Entmagnetisierung

- Technische Umsetzung: wir betrachten wiederum System aus  $N$  Spins mit jeweils  $2J + 1$  Einstellmöglichkeiten



## Prozessablauf:

- 1 Abkühlen der Probe auf  $T_i$
- 2 Hochfahren von  $B_{\text{ext}}$  auf  $B_i$
- 3 Erniedrigen von von  $B_{\text{ext}}$  auf  $B_f$
- 4 Erwärmen der Probe durch im Experiment dissipierte Wärme

– erreichbare Endtemperatur: Entropie ist Funktion von  $\mu B_{\text{ext}}/k_B T$ :  $S = \text{const.} \rightarrow$

$$\frac{B_i}{T_i} = \frac{B_f}{T_f}$$

$B_f$  wird durch WW der magnetischen Momente bestimmt

$\rightarrow$  WW sollte möglichst klein sein

$\rightarrow$  Kernmomente

# 12.3.7 Adiabatische Entmagnetisierung

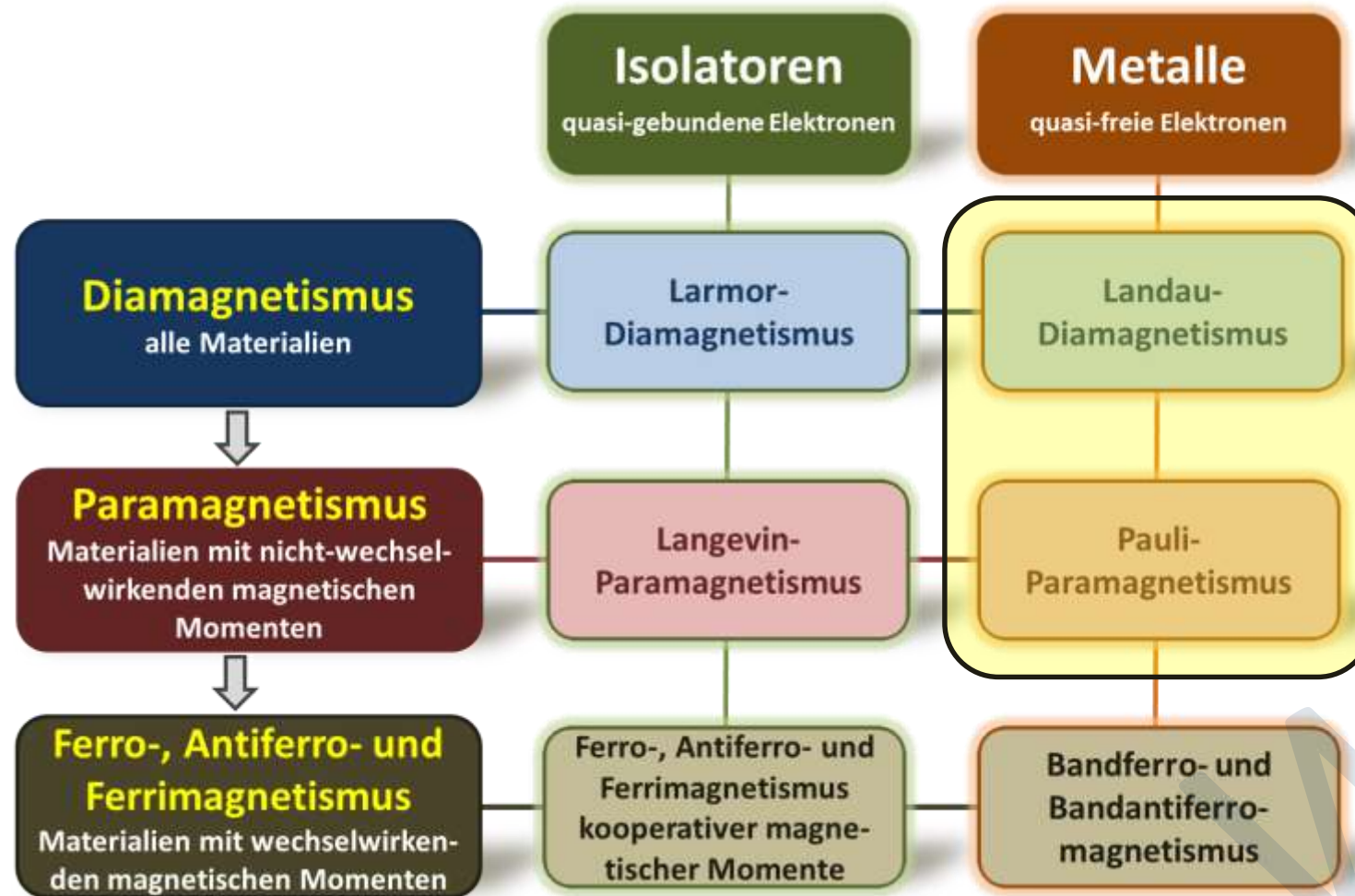


**Entropy GmbH**  
 Gmunder Str. 37a  
 D-81379 München

<http://www.entropy-cryogenics.com/products/adr/>

# 12.4 Para- und Diamagnetismus von Metallen

- Diskussion des Magnetismus von freien Leitungselektronen



# 12.4 Para- und Diamagnetismus von Metallen

- Welche Beiträge müssen wir in Metallen berücksichtigen?

i. Magnetismus der gebundenen Elektronen der Ionenrümpfe

- Ionenrümpfe haben häufig vollkommen gefüllte Schalen, z.B. Cu  $3d^{10} 4s^1$ , Au  $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$   
 → *nur sehr kleiner diamagnetischer Beitrag der gebundenen Elektronen*

ii. Magnetismus der freien Leitungselektronen

- **Landau-Diamagnetismus:** Änderung der Energie durch Umbesetzung der Elektronen auf Landau-Zylinder
- **Pauli-Paramagnetismus:** Änderung der Energie durch Spin-Aufspaltung in  $B_{\text{ext}}$

$$E_n = \underbrace{\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2}_{\text{Bahnbewegung}} \pm \underbrace{\mu_B B_{\text{ext}}}_{\text{Spin}}$$

$\mu_s = -g_s \mu_B m_s \approx \mp \mu_B$   
 mit  $g_s \approx 2, m_s = \pm 1/2$

**wir benutzen:**

$$\mathcal{F} = U - TS \approx U$$

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

$$\chi = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{V,T} = -\frac{\mu_0}{V} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext}}^2} \right)_{V,T}$$



# 12.4.1 Pauli-Paramagnetismus



**Wolfgang Pauli (1900 - 1958)**

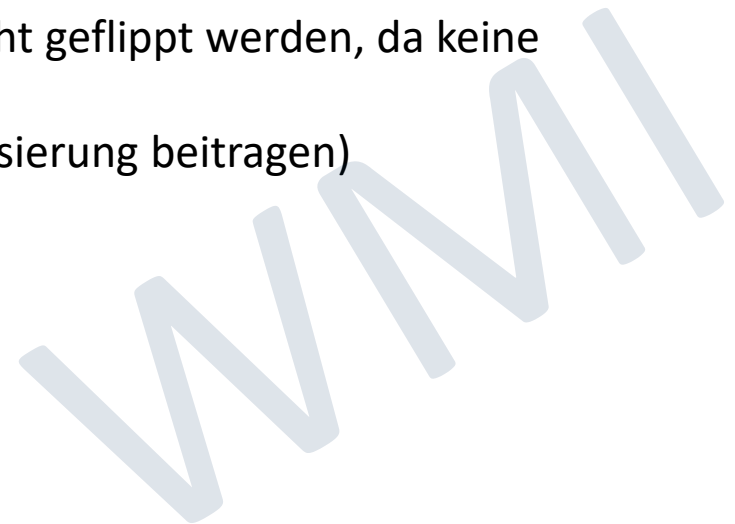
**Nobelpreis für Physik 1945**

**„für die Entdeckung des als Pauli-Prinzip bezeichneten Ausschlussprinzips“**

# 12.4.1 Pauli-Paramagnetismus

- Welche Magnetisierung resultiert aus magnetischen Momenten der freien Leitungselektronen?
  - magnetisches Spin-Moment der Leitungselektronen:  $\mu_s = -g_s \mu_B m_s \simeq \mp \mu_B$
  - resultierende Magnetisierung:  $M = (n_+ - n_-) \mu_B$
  - naïve Herangehensweise:  $M = C/T$  mit Curie-Konstante von Spin- $\frac{1}{2}$  System
    - im Experimente wird nicht  $M \propto 1/T$  sondern  $M \simeq \text{const.}$  gemessen!
    - Ursache ist Pauli-Prinzip
      - Spins von Elektronen weit unterhalb von  $E_F$  können nicht geflippt werden, da keine freien Zustände vorhanden sind
      - Spins sind Pauli-geblockt und können nicht zur Magnetisierung beitragen)

Wie groß ist  $n_+ - n_-$  und damit  $M$  ?



# 12.4.1 Pauli-Paramagnetismus

- Wie groß ist  $n_+ - n_-$  und damit  $M$ ?

**a) Getrennte Spin- $\uparrow$  und Spin- $\downarrow$  Systeme:**

Energieverschiebung um  $\pm\mu_B B_{\text{ext}}$

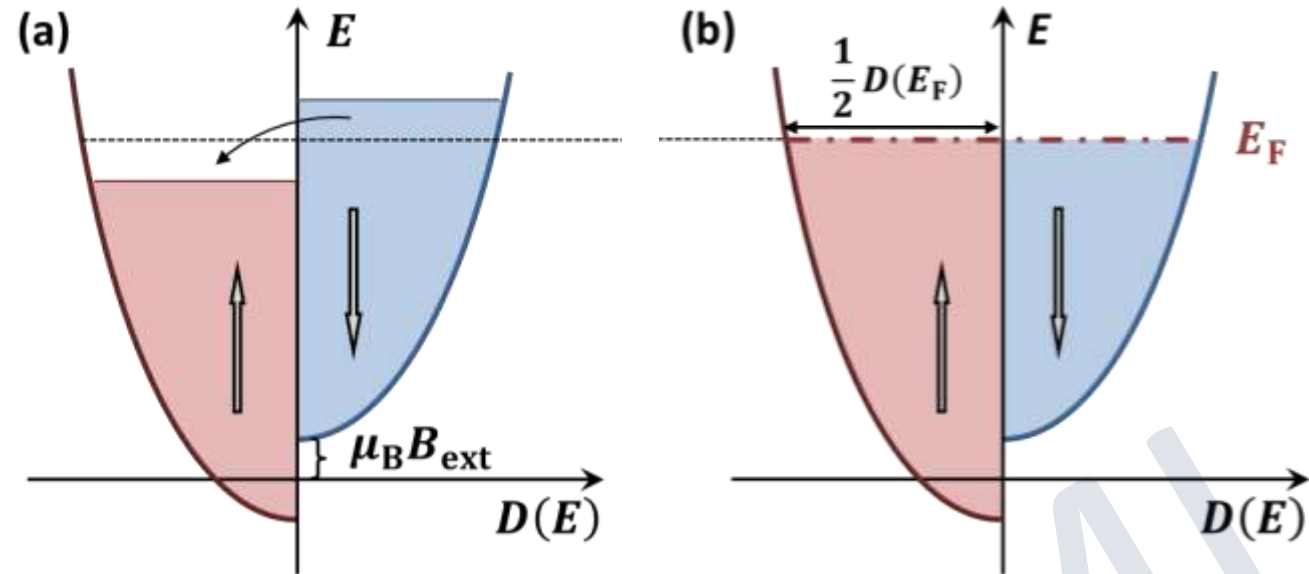
**b) Spin- $\uparrow$  und Spin- $\downarrow$  System im thermischen Gleichgewicht (bei  $T = 0$ ):**

$\mu = E_F$  muss für beide Subsysteme gleich sein

→ Umverlagerung von Spin- $\uparrow$  in Spin- $\downarrow$  Zustände

$$n_+ = \frac{1}{2V} \int_0^\infty D(E + \mu_B B_{\text{ext}}) f(E) dE$$

$$n_- = \frac{1}{2V} \int_0^\infty D(E - \mu_B B_{\text{ext}}) f(E) dE$$



Faktor  $\frac{1}{2}$  berücksichtigt Tatsache, dass wir nur eine Spin-Sorte betrachten

# 12.4.1 Pauli-Paramagnetismus

- Berechnung der Magnetisierung  $M$

$$M = (n_+ - n_-)\mu_B = \mu_B \frac{1}{2V} \int_0^\infty \frac{\partial D}{\partial E} 2\mu_B B_{\text{ext}} f(E) dE$$

$$M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} \int_0^\infty \frac{\partial D}{\partial E} f(E) dE$$

$$M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} \left[ D(E)f(E) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial D}{\partial E} \frac{\partial f}{\partial E} dE \right]$$

$$M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} \int_0^\infty \frac{\partial D}{\partial E} \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

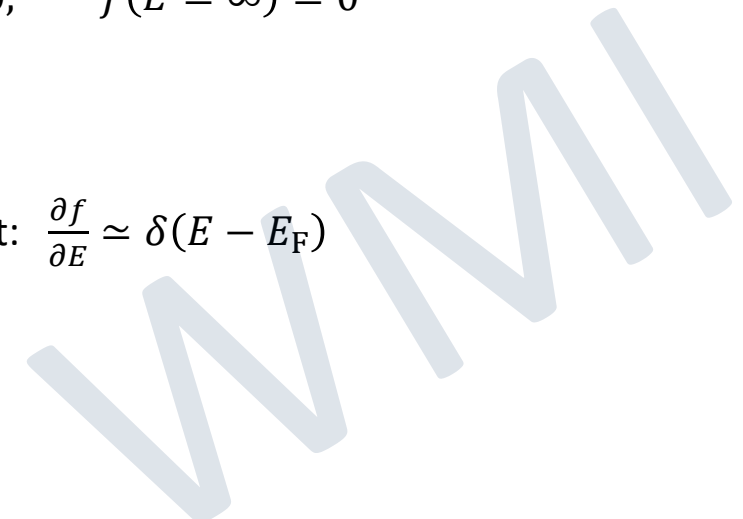
$$M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} D(E_F)$$

$$n_+ = \frac{1}{2V} \int_0^\infty D(E + \mu_B B_{\text{ext}}) f(E) dE$$

$$n_- = \frac{1}{2V} \int_0^\infty D(E - \mu_B B_{\text{ext}}) f(E) dE$$

$$D(E = 0) = 0, \quad f(E = \infty) = 0$$

für kleine  $T$  gilt:  $\frac{\partial f}{\partial E} \simeq \delta(E - E_F)$



# 12.4.1 Pauli-Paramagnetismus

- Magnetisierung  $M$  von freiem Elektronengas

- für freie Elektronen gilt:  $D(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_F} = \frac{3}{2} \frac{nV}{k_B T_F}$

$$\Rightarrow M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} D(E_F) = \frac{3n\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{2k_B T_F}$$

$$\Rightarrow \chi_P = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}}\right)_{V,T} = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F} = \frac{C}{T} \frac{T}{T_F}$$

*Paulische Spin-Suszeptibilität*

- Interpretation:

- Curie-Konstante ist fast gleich wie diejenige eines Spin- $\frac{1}{2}$  Systems gebundener Elektronen:  $C = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{3k_B}$
- Paulische Spin-Suszeptibilität ist um Faktor  $T/T_F$  kleiner als diejenige von System gebundener Elektronen
  - nur der kleine Anteil  $T/T_F$  aller Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie kann Spin-Richtung ändern
  - durch zusätzlichen Faktor  $T/T_F$  wird  $\chi_P$  temperaturunabhängig

# 12.4.2 Landau-Diamagnetismus

- Welche Magnetisierung resultiert aus der Umbesetzung der Bandelektroden auf Landau-Zylinder?

– innere Energie  $U(B_{\text{ext}})$  bereits diskutiert

- $U(B_{\text{ext}})$  ist oszillierende Funktion  
➔ **Quantenoszillationen**
- Oszillationen sind nur bei tiefen  $T$ , hohen  $B_{\text{ext}}$  und sehr sauberen Proben beobachtbar
- Oszillationen meist nicht sichtbar, trotzdem **mittlere Zunahme von  $U(B_{\text{ext}})$  mit zunehmendem  $B_{\text{ext}}$**  ➔ positive Krümmung der  $U(B_{\text{ext}})$  Kurve

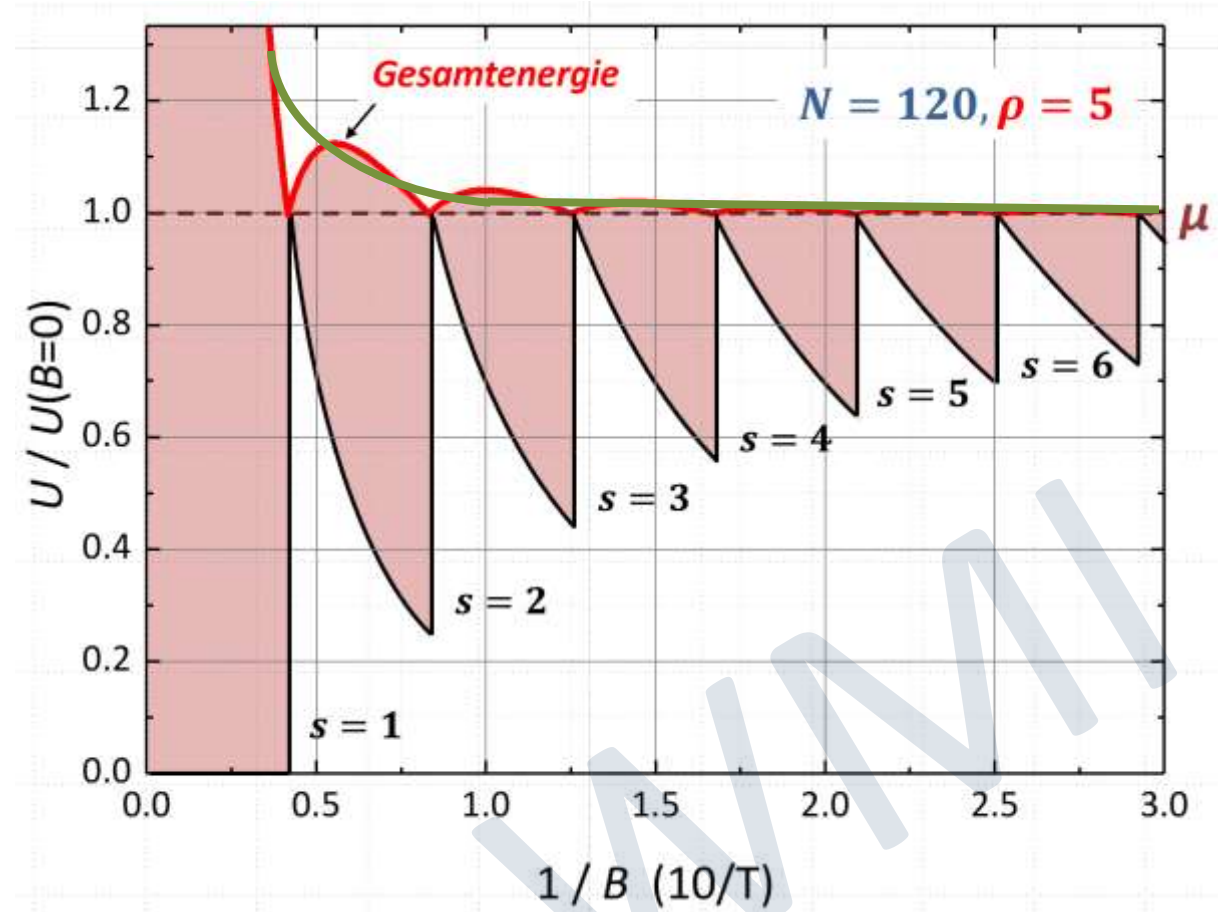
$$\chi_L = -\frac{\mu_0}{V} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext}}^2} \right)_{V,T} < 0 \quad \text{Landau Diamagnetismus}$$

– für freies Elektronengas (ohne Beweis)

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P, \quad \chi = \chi_L + \chi_P = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T_F}$$

hierzu kommt aber noch der Diamagnetismus der gebundenen Elektronen der Ionenrümpfe (Edelgaskonfiguration) hinzu

➔ **Metalle können sowohl diamagnetisch (z.B. Cu, Ag, Au) als auch paramagnetisch (z.B. Li, Na, K, Rb) sein**



# 12.4.2 Landau-Diamagnetismus

Material	$\chi_m$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\chi_v$ unitless	$\mu$ unitless	Type of magnetism
Bi	$-1.34 \times 10^{-6}$	$-13.13 \times 10^{-6}$	0.99983	diamagnetisch
Be	$-1.0 \times 10^{-6}$	$-1.85 \times 10^{-6}$	0.99998	
Ag	$-0.192 \times 10^{-6}$	$-2.016 \times 10^{-6}$	0.99997	
Au	$-0.142 \times 10^{-6}$	$-2.74 \times 10^{-6}$	0.99996	
Ge	$-0.106 \times 10^{-6}$	$-0.564 \times 10^{-6}$	0.99999	
Cu	$-0.086 \times 10^{-6}$	$-0.77 \times 10^{-6}$	0.99999	
Sn $\beta$	$+0.026 \times 10^{-6}$	$+0.19 \times 10^{-6}$	1	paramagnetisch
W	$+0.32 \times 10^{-6}$	$+6.18 \times 10^{-6}$	1.00008	
Al	$+0.61 \times 10^{-6}$	$+1.65 \times 10^{-6}$	1.00002	
Pt	$+0.983 \times 10^{-6}$	$+21.04 \times 10^{-6}$	1.00026	
Mn	$+8.9 \times 10^{-6}$	$+66.13 \times 10^{-6}$	1.00083	

**gesamte Suszeptibilität:** Beitrag der freien und gebundenen Elektronen

## • Langevin-Paramagnetismus in Isolatoren

(ii) *quantenmechanische Betrachtung,  $J = 1/2$  - System*  $\rightarrow E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +g_J \mu_B \frac{J}{\hbar} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = \pm \frac{1}{2} g_J \mu_B B_{\text{ext}}$   
 $\rightarrow m_J = \pm 1/2$   
 $\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} g_J \mu_B$

- Statistik: mittleres magnetisches Moment in z-Richtung

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_{\text{eff}}} = \tanh\left(\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) \rightarrow \frac{M}{M_s} = \tanh\left(\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) \xrightarrow{\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T} \ll 1} \chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}}\right)_{T,V} = \frac{\mu_0 n \mu_{\text{eff}}^2}{k_B T} = \frac{C}{T}$$

(iii) *quantenmechanische Betrachtung,  $J > 1/2$  - System*  $\rightarrow E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +g_J \mu_B \frac{J}{\hbar} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}}$   
 $\rightarrow m_J = -J, \dots, +J$

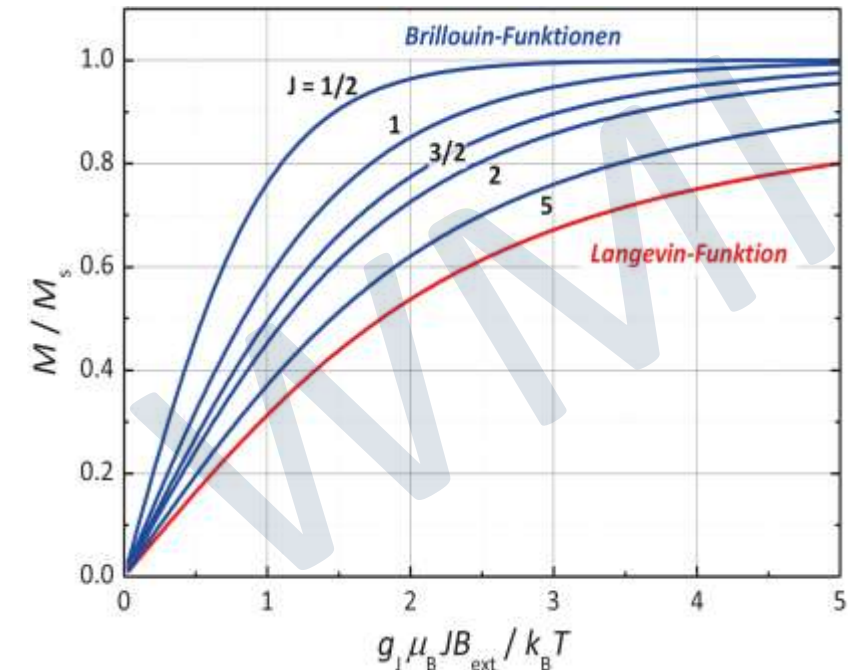
- Statistik: mittleres magnetisches Moment in z-Richtung

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=+J} m_J \exp(-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T)}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=+J} \exp(-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T)} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

mit Zustandssumme  $Z = \sum_{m_J} \exp(-m_J x)$ ,  $x = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T}$

$\rightarrow$  Brillouin-Funktion  $B_J(y)$

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right) \quad \text{mit } y = xJ = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} J$$





für  $y \ll 1$ :  $B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y = \frac{J+1}{3} x$  mit  $y = xJ = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} J$

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{J+1}{3} \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} = \frac{(J+1)g_J \mu_B}{3k_B T} B_{\text{ext}}$$

mit  $M_s = n g_J \mu_B J$

$$\chi = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{T,V} = \frac{\mu_0 n J (J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

**Curie-Konstante:**  $C = \frac{\mu_0 n J (J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 n p^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 n \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$

effektive Magnetonezahl

$$p = g_J \sqrt{J(J+1)}$$



- **Anwendung von paramagnetischen Salzen: Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung**

- **Para- und Diamagnetismus in Metallen**

- **Landau-Diamagnetismus:** Änderung der Energie durch Umbesetzung der Elektronen auf Landau-Zylinder
- **Pauli-Paramagnetismus:** Änderung der Energie durch Spin-Aufspaltung in  $B_{\text{ext}}$

$$E = \underbrace{\left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2}_{\text{Bahnbewegung}} \pm \underbrace{\mu_B B_{\text{ext}}}_{\text{Spin}}$$

Bahnbewegung

Spin

$$\mu_s = -g_s \mu_B m_s \approx \mp \mu_B$$

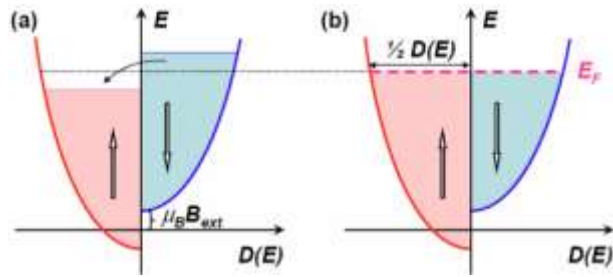
mit  $g_s \approx 2, m_s = \pm 1/2$

aus  $\mathcal{F} = U - TS \approx U$  folgt:

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

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

## • Pauli-Paramagnetismus in Metallen



$$M = (n_+ - n_-)\mu_B \quad \Rightarrow \quad M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} D(E_F)$$

$$\text{für freie Elektronen: } D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{nV}{k_B T_F}$$

$$\chi_P = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{T,V} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{D(E_F)}{V} = n \frac{3\mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F} = \frac{C}{T} \cdot \frac{T}{T_F} = \text{const.}$$

- zum Vergleich: Langevin-Paramagnetismus von Spin- $\frac{1}{2}$ -System:  $\chi = n \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T} \Rightarrow \chi_P \simeq \chi \frac{T}{T_F}$

$\rightarrow \chi_P$  um Faktor  $T/T_F$  gegenüber  $\chi$  von gebundenen Elektronen reduziert: Pauli-Blocking

## • Landau-Diamagnetismus in Metallen

- freies Elektronengas  $\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P$

$$\chi = \chi_L + \chi_P = n \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_F} \quad \text{gesamte Suszeptibilität der itineranten Elektronen}$$

hierzu kommt aber noch der Diamagnetismus der gebundenen Elektronen der Ionenrümpfe (Edelgaskonfiguration) hinzu

$\rightarrow$  **Metalle können sowohl diamagnetisch (z.B. Cu, Ag, Au) als auch paramagnetisch (z.B. Li, Na, K, Rb) sein**