2 GRUNDLAGEN DES MAGNETISMUS

Das Thema dieser Vorlesung ist der Magnetismus in Materie im Unterschied zu den magnetischen Eigenschaften einzelner Atome und Ionen. Trivial formuliert geht es darum, was eigentlich mit einem Stück Materie passiert, wenn man es in ein externes Magnetfeld hält. Deswegen wollen wir in diesem Kapitel zunächst magnetische Felder besprechen. Generell "antwortet" die Materie dem äußeren Feld, indem sie sich magnetisiert und ein magnetisches Moment erwirbt. Magnetische Momente sind die Grundbausteine des Magnetismus und Thema des zweiten Abschnitts. Anschließend werden wir eine erste Einteilung der magnetischen Stoffe vornehmen. Wir beschließen das Kapitel mit einer Betrachtung von BOHR und VAN LEEUWEN über das "Versagen" der klassischen Physik zur Beschreibung des Magnetismus.

2.1	Magnetische Felder	6
	2.1.1 Das Biot-Savartsche Gesetz	6
	2.1.2 Magnetfeldspulen	6
	2.1.3 Natürliche Magnetfelder	
	2.1.4 Messung von Magnetfeldern	8
2.2	Materie im Magnetfeld	
	2.2.1 Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität	10
	2.2.2 Die magnetische Flussdichte	11
	2.2.3 Das magnetische Moment	
	2.2.4 Das Bohrsche Magneton	14
	2.2.5 Drehimpuls, magnetisches Moment und Hamilton-Operator	15
	2.2.6 Magnetische Einheiten	16
2.3	Einteilung der magnetischen Stoffe	17
	2.3.1 Paramagnetismus	17
	2.3.2 Diamagnetismus	
	2.3.3 Vertiefungsthema: Supraleitung und Diamagnetismus	19
	2.3.4 Kollektiver Magnetismus	
	2.3.5 Messung von Magnetisierung und Suszeptibilität	21
	2.3.6 Vertiefungsthema: Das Bohr-van Leeuwen-Theorem	
2.4	Etwas statistische Mechanik	
	2.4.1 Zustandssumme und Entropie	
	2.4.2 Die "Helmholtzsche" freie Energie	

2.1 Magnetische Felder

Die magnetfeldabhängigen Effekte, die in der Natur auftreten, können natürlich nur dann beobachtet werden, wenn die entsprechenden Magnetfelder experimentell zur Verfügung stehen. Interessante neue Effekte, die erst durch hohe Felder beobachtet werden konnten, sind zum Beispiel der integrale und fraktionelle Quanten-Hall-Effekt. Natürlicherweise (wenn auch zeit- und ortsabhängig) besitzt die Erde ein Feld von etwa 50 μ Tesla (μ T). (Wie viel ein Tesla ist, sehen wir in 2.2.2.) Glücklicherweise gibt es magnetische Minerale in der Natur wie Magnetit (Fe₃O₄), aus dem Kompassnadeln hergestellt werden. Permanentmagnete aus Eisenferriten erreichen Magnetfelder bis zu etwa 0,5 T. Starke Permanentmagnete (SmCo₅, Nd₂Fe₁₄B) erreichen heutzutage bis etwa 1,5 T. Theoretische Obergrenze ist die Dichte polarisierbarer Elektronen, sagen wir bei etwa 3 T.

2.1.1 Das Biot-Savartsche Gesetz

Über die Maxwell-Gesetze ist die Erzeugung eines Magnetfelds an einen elektrischen Strom gebunden. Die 1. Maxwellsche Gleichung bzw. das **Biot-Savartsche Gesetz** beschreibt den Zusammenhang des Stroms *I* und des durch ihn erzeugten Magnetfelds **H** (wobei diese Ausdrucksweise nicht ganz korrekt ist, denn mit gleicher Berechtigung kann man sagen, dass ein Magnetfeld einen Strom erzeugt). Die magnetische Feldstärke $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ beträgt in einem beliebigen Punkt des Raumes

$$\mathbf{H} = \frac{I}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^3}.$$
 (2.1)

Dabei ist *d***l** ein infinitesimales Leiterelement, dessen Richtung mit der positiven Stromrichtung zusammenfällt, und **r** der Ortsvektor von *d***l** zum Aufpunkt (Bild 2.1). Die SI-Einheit des Magnetfeldes ist Ampere pro Meter (A/m). Leider wird das Magnetfeld oft fälschlicherweise in Tesla (T) angegeben. Eigentlich ist das Tesla als Einheit der magnetischen Flussdichte **B** vorbehalten (siehe 2.2.2). Doch solange keine Materie im Spiel ist, kann man **H** und **B** als wechselseitig aufeinander skalierbare Größen betrachten, und B = 1 T entspricht H = 800 kA/m.



Bild 2.1: Zum Biot-Savartschen Gesetz

Magnetfelder können nun (i) *direkt* durch elektrische Ströme in einer Magnetspule oder (ii) *indirekt* durch die Magnetisierung eines Ferromagneten, die natürlich auch wieder mittels elektrischer Ströme passiert, erzeugt werden.

2.1.2 Magnetfeldspulen

Im leeren Inneren einer stromdurchflossenen langen Spule (Solenoid), deren Durchmesser viel kleiner ist als ihre Länge L und die N Windungen besitzt, wird ein Magnetfeld der Größe

$$\mathbf{H} = \frac{NI}{L} \tag{2.2}$$

erzeugt. Man kann das Magnetfeld verstärken, indem man einen ferromagnetischen Kern mit Permeabilität μ (etwa ein Eisenjoch, $\mu \approx 5000$) in die Spule einsetzt. Im Luftspalt eines solchen ferromagnetischen Kerns erzielt man ein Magnetfeld von

$$\mathbf{H} = \frac{NI}{b+L/\mu},\tag{2.3}$$

wenn b die Breite des Luftspalts ist. Mit konischen Polschuhen erhöht man das Magnetfeld weiter, da man das Magnetfeld in diesen konzentriert.

Benötigen wir also nur sehr große Ströme *I*, um beliebig große Magnetfelder erzeugen zu können? Nein, denn uns behindert die Joulesche Wärme auf Grund des elektrischen Widerstands der Spule. Leider schmelzen Metalle, wenn man sehr hohe Ströme anlegt. Und dies begrenzt konventionelle Stromspulen auf einige Tesla.

Mittels einer *Bitterspule* können höhere Magnetfelder erzeugt werden. Diese besitzt eine einzige Wicklung, die schraubenförmig längs der Achse des Magneten verläuft. Die Wicklung besteht aus gekühlten Kupferplatten, in denen der Strom nicht konstant ist, sondern von innen nach außen abfällt (Bild 2.2). Man erreicht eine höhere Feldstärke bei kleineren mittleren Stromdichten. D.h. man produziert schlichtweg weniger Joulesche Wärme im Vergleich zum normalen Solenoid.

Wenn die Joulesche Wärme ein Hindernis ist, dann hätten wir natürlich gerne möglichst kleine Widerstände in unseren Metallen. Nun gibt es das faszinierende Phänomen der Supraleitung, das ein makroskopischer Quanteneffekt ist, wo der elektrische Widerstand verschwindet (R = 0). Die Herstellung großer supraleitender Spulen, bei denen sich alle an der Supra-



Bild 2.2: Geöffneter Bittermagnet aus der Hochmagnetfeldanlage der TU Braunschweig (max. Feld: 18,5 T)

aus: http://www.iho.tu-bs.de

leitung beteiligten Cooper-Paare im gleichen quantenmechanischen Zustand befinden, ist eine überzeugende Demonstration eines makroskopischen Quanteneffekts. Für supraleitende Spulen benutzt man gewöhnlich Drähte aus NbTi (bis max. 15 T) oder Nb₃Sn (bis max. 30 T). Probleme gibt es mit der mechanischen Stabilität, da der Magnet natürlich sehr hohen thermischen und magnetfeldinduzierten Kräften ausgesetzt ist. Können wir nun beliebige Magnetfelder erzeugen? Natürlich nicht, denn irgendwann erreicht man das obere kritische Feld des Supraleiters. Dann passiert Folgendes: An irgendeiner Stelle des Magneten wird das obere kritische Feld erreicht. Der Supraleiter wird an dieser Stelle lokal normalleitend. Das aber bedeutet einen endlichen Widerstand. An dieser Stelle fällt nun die gesamte Spannung ab. Joulesche Wärme tritt auf und breitet sich aus, benachbarte Regionen erwärmen sich, erreichen dadurch ihr oberes kritisches Feld und werden normalleitend. Das Resultat ist die explosionsartige Ausbreitung der Normalleitung im Supraleiter (ein sog. *Quench*). Durch den Zusammenbruch des Magnetfelds entstehen hohe elektrische Spannungen, die zur Zerstörung des Magneten führen können. Man benutzt übrigens immer Typ-II-Supraleiter, die ein wesentlich höheres kritisches Feld als Typ-I-Supraleiter besitzen. Durch den Einsatz von Hochtemperatur-Supraleitern (etwa YBa₂Cu₃O₇) können im Prinzip noch höhere Magnetfelder erzeugt werden. Hier haben wir obere kritische Felder im Bereich von 100 T. Aufgrund ungünstiger Materialeigenschaften (es handelt sich um spröde Keramiken, nicht um elastische Metalle) ist der Einsatz dieser Materialien allerdings noch sehr beschränkt.

In modernen Hochfeld-Laboren erreicht man mittels Hybrid-Magneten, in denen eine äußere supraleitende Spule eine innere konventionelle Spule umgibt, permanente Magnetfelder bis 40 T. In solchen Laboren kann auf Antrag gemessen werden. In Grenoble, Tallahassee (Florida) und Tokio liegen wohl die bekanntesten Hochfeldlabore der Welt.

Noch höhere Magnetfelder können mit gepulsten Magneten erzeugt werden. "Lange" Pulse von etwa 10 ms erzeugt man durch Entladung von sehr großen Kondensatoren in die Magnetspulen. Hier werden derzeit etwa 60 T erreicht. Wichtig ist immer das Verhältnis der interessanten Zeitskalen. Für viele festkörperphysikalischen Prozesse sind 10 ms eine sehr lange Zeit! Noch höhere Magnetfelder können mittels selbstzerstörender Magnete erzeugt werden. Man erreicht etwa 300 T. Das hohe Magnetfeld wird erreicht, bevor der Magnet zerstört wird. Die höchsten Magnetfelder erzeugt man durch explosionsartige Flusskompression. Dabei wird durch eine Explosion ein Ring am Punkt des maximalen Magnetfelds komprimiert. Man erreicht 600 T.

2.1.3 Permanentmagnete

Permanentmagnete sind für den Einsatz in Elektromotoren und Generatoren wichtig. Um hohe Magnetfelder und hohe magnetische Energiedichten realisieren zu können, benötigt man sehr harte Ferromagneten mit großem Koerzitivfeld und großer Remanenz (für die Begriffsklärung siehe Kapitel 8.1.6). Voraussetzung für eine hohe Remanenz ist eine große Sättigungsmagnetisierung, wie sie die ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle Fe und Co vorweisen. Für ein großes Koerzitivfeld muss man eine hohe magnetische Anisotropie gewährleisten, wie sie die 4f-Elemente der Seltenen Erden besitzen. Deswegen kommen Verbindungen dieser Materialien zum Einsatz, wie etwa Samarium-Cobalt (SmCo₅, Sm₂Co₁₇) oder Neodym-Eisen-Bor (Nd₂Fe₁₄B). Die letztere Verbindung wurde 1982 von General Motors für den Einsatz in Kraftfahrzeugen entwickelt¹ und besitzt eine Curie-Temperatur von 630 K, eine Remanenz von 1,2 T und ein Koerzitivfeld von 1,7 T (jeweils Durchschnittswerte).

2.1.4 Natürliche Magnetfelder

Die Natur kann es wie immer besser. Neutronensterne oder Pulsare besitzen Magnetfelder bis zu 10⁸ Tesla. Der Grund für diese gigantisch hohen Felder ist die Kompression magnetischer Teilchen (Neutronen besitzen ein magnetisches Moment) auf einem kleinen Raum. Dagegen nimmt sich das Magnetfeld der Erde bescheiden aus. Es beträgt in Mitteleuropa an der Erdoberfläche etwa 50 µT (0,5 Gauß). Der magnetische Südpol der Erde liegt in der Nähe des geografischen Nordpols (73° nördl. Breite, 100° westl. Länge). Der magnetische Nordpol liegt in der Nähe des geografischen Südpols (67° südl. Breite, 143° östl. Länge). Eine frei bewegliche Magnetnadel stellt sich unter der Wirkung des magnetischen Erdfeldes in Richtung der Feldlinien ein. Diese Richtung weicht sowohl von der Horizontalen (Inklination) als auch von der Nord-Süd-Richtung ab (Deklination). Die magnetischen Pole der Erde wandern langsam. Obige Werte beziehen sich auf Messungen in den 1970er Jahren.



Bild 2.3: Feldlinien des Magnetfelds der Erde, aus:

http://www2.lfu.baden-wuerttemberg.de

2.1.5 Messung von Magnetfeldern

Magnetische Felder können auf unterschiedlichste Weise gemessen werden (Tab. 2.1). Am bekanntesten ist sicherlich die Messung der Änderung des magnetischen Flusses $\Phi = \mu_0 H \cdot A$ über eine in einer Leiterschleife der Querschnittsfläche *A* induzierte Spannung *U*. Um die gesamte Flussänderung (und damit die Feldänderung) bestimmen zu können, muss zeitlich integriert werden gemäß

$$\Phi(t) - \Phi(0) = -\int_0^t U \, dt \,. \tag{2.4}$$

So kann man Hysterese-Kurven sehr gut vermessen (Versuch HYS im Anfängerpraktikum).

Im Gegensatz dazu kann man unter Ausnutzung des Hall-Effekts das Magnetfeld direkt bestimmen (also nicht nur seine Änderung), denn die Hall-Spannung ist proportional zum angelegten Feld. Mit einer Hallsonde kann man so Magnetfelder vermessen. Außerdem eignen sich alle Materialien, die einen Magnetwiderstand (*engl.* <u>magneto</u> <u>resistance</u>, MR) zeigen, zur Messung von Magnetfeldern. Je nach Magnetfeldbereich müssen unterschiedliche Materialien verwendet werden.

¹ J.F. Herbst, "R₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects", <u>*Rev. Mod. Phys.* 63, 819 (1991)</u>

Sensor	Prinzip	typische Eigenschaft
induktiv	Flussänderung erzeugt elektrische Spannung in Leiterschleife.	Signal $\propto dH/dt$
Halleffekt	Magnetfeld erzeugt elektrische Querspannung in stromdurchflos- senem Halbleiterelement.	Signal $\propto H$ Signal $\propto \cos \alpha$
Feldplatte (EMR-Sensor, <u>e</u> xtraordinary <u>magneto</u> <u>r</u> esistive)	Magnetfeld ändert elektrischen Widerstand einer Metall/Halbleiter- Hybridstruktur.	Signal $\propto H^2$
AMR-Sensor (<u>a</u> nisotropic <u>m</u> agneto <u>r</u> esistive)	Magnetfeld ändert elektrischen Widerstand eines Ferromagneten.	Signal $\propto H$ bis Sättigung Signal $\propto \cos 2\alpha$ $\Delta R/R \approx 23$ %
GMR-Sensor (giant magneto resistive)	Magnetfeld ändert elektrischen Widerstand von magnetischen Schichtsystemen.	Signal $\propto H$ bis Sättigung $\Delta R/R \approx 10 \%$

Tab. 2.1: Magnetische Sensoren	und ihre typischen	Eigenschaften (aus:	Vorlesungsskript	Spintronics)
U	21		0 1	/

Jeder magnetische Sensor hat bestimmte Eigenschaften, die ihn für bestimmte Anwendungen besonders auszeichnen. In Tab. 2.2 sind die zur Zeit wichtigsten magnetischen Sensoren mit ihren grundlegenden Eigenschaften zusammengestellt. Die heute am häufigsten an gewendeten Sensorprinzipien sind induktive und Hall-Sensoren. Die induktiven Sensoren bestechen durch ihre Einfachheit, die Hall-Sensoren haben meistens die Elektronik bereits integriert (Hall-ICs) und sind deswegen sehr kostengünstig. Die Hall-ICs enthalten jedoch Si-Hallelemente, die nicht besonders empfindlich sind, wodurch der Einsatzbereich von Hall-ICs beschränkt wird. Hall-Elemente können, entsprechend optimiert,

Tab. 2.2: Eigenschaften von GMR- und AMR-Sensoren im Vergleich zu Hall- und induktiven Magnetfeldsensoren

Quelle: Firma Hy-Line Sensor-Tec, Unterhaching

Eigenschaft	GMR	AMR	Hall	induktiv
Temperaturstabilität	+ +	+ +	+	+ +
Ausgangssignal	+ + +	+ +	+	größenabh.
Empfindlichkeit	+ + +	+ + +	+ +	+ +
Leistungsverbrauch	+ + +	+	+ +	größenabh.
Größe	+ + +	+	+ + +	+
DC-Betrieb	ja	ja	ja	nein
Kosten	+++	+	+++	

auch als Feldplatten eingesetzt werden. Hier zeigen sie einen magnetoresistiven Effekt, der quadratisch von der angelegten Feldstärke abhängt. Diese Sensoren können sehr empfindlich sein, besitzen aber starke Temperaturabhängigkeiten, was ihren Anwendungsbereich stark einschränkt. <u>A</u>nisotrop <u>m</u>agnetoresistive (AMR) Sensoren zeigen in Permalloy (NiFe)-Verbindungen einen magnetoresistiven Effekt von ca. 2...3 % und sind sowohl als Feldstärke- als auch als Richtungssensoren einsetzbar. Als Richtungssensoren können sie jedoch aufgrund ihrer $\cos(2\alpha)$ -Abhängigkeit eine volle Umdrehung nicht eindeutig darstellen.

GMR (gigantische <u>magnetor</u>esistive) Sensoren zeichnen sich durch die hohen erzielbaren Widerstandsänderungen aus. Prinzipiell können Widerstandsänderungen von über 100 % erreicht werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass so große Effekte nur in Systemen erzielt werden, die für die industrielle Anwendung nicht geeignet sind (z.B. weil zu große Felder angelegt werden müssen). Es haben sich Sensorsysteme durchgesetzt, die bei magnetischen Feldstärken im kA/m-Bereich eingesetzt werden können. Diese Systeme haben dann typischerweise Effekte von 5 bis 10 %, die immer noch wesentlich größer sind als die von vergleichbaren Sensoren. In der industriellen Fertigung werden im Allgemeinen alle Systeme, die auf Schichtsystemen mit alternierenden magnetischen und nicht-magnetischen Schichten basieren und bei denen der elektrische Widerstand von der relativen Magnetisierungsrichtung benachbarter Schichten abhängt, als GMR-Systeme bezeichnet.

2.2 Materie im Magnetfeld

Was passiert mit einem Stück Materie, wenn man es in ein externes Magnetfeld **H** bringt? Wir vernachlässigen dabei zunächst die durch die Materie selbst hervorgerufenen, internen Magnetfelder.

2.2.1 Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität

Die Probe "antwortet" dem äußeren Feld **H**, indem sie sich *magnetisiert* und ein **magnetisches** (**Di-pol-**)**Moment**

$$\mathbf{m} = \int_{V} \mathbf{M}(\mathbf{r}) d^{3}r$$
(2.5)

erwirbt (Bild 2.4). Das *makroskopische* magnetische Moment **m** kann man als Integral über eine *mikroskopische* Magnetisierungsdichte $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ darstellen, die in der Probe räumlich variiert. Um uns die Dinge am Anfang zu vereinfachen, wollen wir im Folgenden homogene externe Felder **H** und auch homogene, isotrope Proben betrachten. Dann gilt $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}$ und $\mathbf{m} = V\mathbf{M}$, wobei V das Volumen der Probe ist. **M** wird dann auch als das Dipolmoment pro Einheitsvolumen bezeichnet. **M** besitzt dieselbe Einheit wie das externe Feld **H**, im SI-System also A/m. Die SI-Einheit des magnetischen Moments **m** ist dann 1 Am² = 1 J/T.



Bild 2.4: Die Antwort eines Stücks Materie auf ein äußeres Feld: Magnetisierung M

Ein ganz wichtiger Begriff ist die (dimensionslose) magnetische Suszeptibilität χ . In kleinen Feldern nehmen wir die Magnetisierung M als zum externen Magnetfeld H proportional an. Die Proportionalitätskonstante ist gerade χ ,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \,. \tag{2.6}$$

Man bezeichnet χ auch als *Response-Größe*. Dabei betrachtet man **M** als "Antwort" der Probe auf die Störung durch das äußere Feld. Man unterscheidet generell zwei Arten der Antwort. Die lineare Antwort (*linear Response*) macht die Sache einfach und wird durch obige Formel beschrieben (Bild 2.5). In *nicht-linearen* Medien dagegen wird die Suszeptibilität feldabhängig, was die Dinge deutlich verkompliziert. Dann treten z.B. Sättigung oder Hysterese-Effekte auf, doch dazu später mehr. Wenn man die Störung aber nur klein genug wählt, findet man immer einen Bereich linearer Antwort.

Im allgemeinsten Fall fasst man $\chi_{ij}(\mathbf{H},\mathbf{T})$ als feld- und temperaturabhängige Ableitung der Magnetisierung nach dem Feld auf, und es ergibt sich der Tensor

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}.$$
(2.7)

Mit der gebräuchlichen Konvention eines in *z*-Richtung angelegten Magnetfeldes $\mathbf{H} = (0/0/H)$ und der (übrigens nicht notwendigerweise richtigen) Annahme, dass auch die Magnetisierung nur eine *z*-Komponente besitzt, also $\mathbf{M} = (0/0/M)$, erhält man den einfachen Ausdruck

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{1}{V} \frac{\partial m}{\partial H}.$$
 (2.8)



Bild 2.5: Magnetisierung von ZnO (links, diamagnetisch) und Palladium (rechts, paramagnetisch). Beide Materialien wurden sowohl bei steigendem als auch fallendem Feld gemessen (je 2 Kurven)

Fordert man abschwächend Translationsinvarianz und ein stationäres Medium, so wird χ nur von Abständen und Zeitdifferenzen abhängen. In diesem Fall müsste man zwischen *dynamischer* und *statischer* Suszeptibilität unterscheiden. Aufgrund der eingeführten Vereinfachungen des homogenen Feldes und des homogenen Mediums ist dies hier aber nicht nötig.

2.2.2 Die magnetische Flussdichte

Man benötigt zwei verschiedene Vektorfelder zum Verständnis des Magnetismus. Einerseits hat man das externe Magnetfeld **H**, das durch äußere Quellen hervorgerufen wird. Daneben gibt es auch mikroskopische Ursachen für Magnetfelder, nämlich orbitale Ströme in Atomen und Molekülen und Spins von Elektronen. Diese Magnetisierungsdichte **M** (oft kurz nur Magnetisierung genannt) hatten wir als Dichte der mikroskopischen Momente in einem Einheitsvolumen definiert. Sie addiert sich zum äußeren Feld, und man erhält als Summe die **magnetische Flussdichte**²

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \tag{2.9}$$

Die Einheit von **B** ist das Tesla (T) mit 1 T = 1 Vs/m². Der Vorfaktor μ_0 bezeichnet die **Permeabilität** des Vakuums und ist gegeben durch die Naturkonstante

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}.$$
(2.10)

Im Vakuum, wo es keine Magnetisierung M gibt, kann man H und B als wechselseitig aufeinander skalierbare Größen betrachten. In Materie dagegen ergibt sich

$$\mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{H} + \ddot{\mathbf{\chi}} \mathbf{H} \right) = \mu_0 \underbrace{\left(\mathbf{I} + \ddot{\mathbf{\chi}} \right)}_{\mu} \mathbf{H} = \mu \mu_0 \mathbf{H}.$$
(2.11)

Dabei bezeichnet man µ als magnetische Permeabilität ("Durchlässigkeit").

Leider muss man zwischen zwei Einheitensystemen unterscheiden. Dies lässt sich nicht vermeiden, da die Literatur in diesem Punkt nicht einheitlich ist bzw. das cgs-System, das durch das SI-System ersetzt werden soll, in manchen Gebieten (etwa der Elektrodynamik) die Gleichungen "handlicher" ausschauen lässt (etwa $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}$) und deswegen immer noch weit verbreitet ist. Wir jedoch wollen uns in dieser Vorlesung soweit möglich an das SI-System halten. Abgesehen davon: Auf ein paar

 $^{^{2}}$ **B** wird manchmal auch als "magnetische Induktion" bezeichnet, was ich verwirrend finde und hier vermeide.

 μ_0 oder 4π mehr oder weniger kommt es in den Gleichungen nicht an. Ärgerlich wird es nur, wenn man cgs-Einheiten wie Gauß und Oersted oder gar emu (die eigentlich in den Zoo gehören) in SI-Einheiten wie Tesla, A/m oder J/T umrechnen will oder muss, doch dazu später mehr in Abschnitt 2.2.6...

Wir machen kurz einen Ausflug in die später erfolgende Einteilung der Stoffe, um ein Gefühl für die Begriffe zu bekommen (Bild 2.6). Für $\chi > 0$ hat die durch das Magnetfeld induzierte Magnetisierung dasselbe Vorzeichen, man spricht von Paramagnetismus. Im Falle von $\chi < 0$ sträubt sich die Magnetisierung gegen das Feld. Dies bezeichnet man als Diamagnetismus. Dies in die Sprache der Permeabilität übersetzt bedeutet $\mu > 1$ für Paramagnetismus und $\mu < 1$ für Diamagnetismus. μ ist eine Materialkonstante und liegt im Allgemeinen nahe bei (z.B. Platin: 1 $\mu = 1,00026$ (paramagnetisch), Kupfer: $\mu = 0.9999904$ (diamagnetisch)), kann aber auch sehr groß werden in ferromagnetischen Stoffen (z.B. Permalloy $(Co_{80}Fe_{20}): \mu \approx 50000).$



Bild 2.6: Atomare magnetische Suszeptibilitäten der Elemente³

2.2.3 Das magnetische Moment

Das magnetische Moment ist der Grundbaustein des Magnetismus. Wir denken zunächst einmal völlig klassisch. Eine ganz wesentliche Erkenntnis der klassischen Elektrodynamik ist die Verbindung von Elektrizität und Magnetismus zum Elektromagnetismus. Dabei ist ein magnetisches Moment immer mit einem Kreisstrom assoziiert. Ein infinitesimales magnetisches Moment $d\mathbf{m}$ wird dann durch einen Kreisstrom I definiert, der einen Kreis der Fläche $|d\mathbf{S}|$ einschließt,

$$d\mathbf{m} = I \, d\mathbf{S} \,, \tag{2.12}$$

wobei dS die Flächennormale beschreibt. Hier sieht man sofort, dass das magnetische Moment die Einheit Am² besitzt. Die Richtung des Moments ergibt sich aus der Rechte-Hand-Regel (siehe Bild 2.7). Aufgrund der Analogie zum elektrischen Dipol, der sich zum Beispiel im angelegten elektrischen Feld ausrichtet, bezeichnet man das magnetische Moment auch als magnetischen Dipol. Wie oben beschrieben erhält man durch Integration aus den mikroskopischen Momenten das makroskopische Moment





$$\mathbf{m} = \int d\mathbf{m} = I \int d\mathbf{S} \, .$$

Mit der Ladung des Kreisstroms, die ja von einem massebehaftetem Teilchen getragen wird, ist ein Bahndrehimpuls verbunden, der parallel oder antiparallel zum magnetischen Moment eingestellt sein kann. *Ein magnetisches Moment m tritt also immer gemeinsam mit einem Bahndreh*-

aus: Robert O'Handley, "Modern Magnetic Materials" (Wiley, New York, 2000) [Nach Bozorth, © IEEE Press (1993)]

impuls L auf. Das magnetische Moment und der Bahndrehimpuls haben die gleiche Richtung (bis eventuell auf das Vorzeichen) und sind proportional zueinander. Die Proportionalitätskonstante bezeichnet man als gyromagnetisches Verhältnis γ , und es gilt

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{L}. \tag{2.14}$$

Für (negativ geladene) Elektronen ist γ negativ.

Wie in Bild 2.8 gezeigt, kann in einem sehr einfachen Experiment die Verbundenheit von Bahndrehimpuls und Magnetismus demonstriert werden. Dabei schickt man einen Strom durch eine Spule, um einen ruhenden Ferromagneten zu magnetisieren. Durch die Domänenstruktur ist der Ferromagnet zunächst netto unmagnetisch. Richtet man nun die Domänen mittels des durch die Spule erzeugten Magnetfelds aus, wird der Stab magnetisiert. Um aber den Gesamtdrehimpuls = 0 zu erhalten, muss der ferromagnetische Stab um seine Achse rotieren (Einstein-de Haas-Effekt). Der Umkehreffekt, Rotation erzeugt Magnetisierung, wird Barnett-Effekt genannt.

Was passiert nun, wenn wir ein magnetisches Moment m im Vakuum in ein äußeres Magnetfeld B stecken? Analog zum elektrischen Dipol beträgt die potenzielle tisierung Energie des magnetischen Moments

$$E_{pot} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \,. \tag{2.15}$$

Die potenzielle Energie nimmt ein Minimum an, wenn das Moment parallel zum Feld ausgerichtet ist (Zeeman-Energie). Dies gilt nur für ein festes magnetisches Moment, wo die inneren Freiheitsgrade, die m verursachen, nicht berücksichtigt werden. Das Magnetfeld übt auf das magnetische Moment ein Drehmoment

$$\mathbf{T} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \tag{2.16}$$

aus. Dieses versucht, das magnetische Moment in die Richtung parallel zum externen Feld auszurichten. Dem wirkt jedoch der Bahndrehimpuls L des magnetischen Moments entgegen (den es z.B. bei einem elektrischen Dipol nicht gäbe). Die zeitliche Änderung des Bahndrehimpulses ergibt ein entgegen gerichtetes Drehmoment (- $\mathbf{T} = d\mathbf{L}/dt$). Mit (2.14) folgt

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma \mathbf{m} \times \mathbf{B}. \tag{2.17}$$

Bahndrehimpuls und Drehmoment wirken also so zusammen, dass das magnetische Moment um das externe Magnetfeld präzediert. Denn die Änderung des magnetischen Moments steht ja senkrecht auf **B**, und Gleichung (2.17) bedeutet auch, dass der Betrag von m nicht von der Zeit abhängt. Diese Präzessionsbewegung entspricht einem Gyroskop oder einem Kreisel (spinning top).

Wir lösen die Gleichung (2.17) für den Fall eines in z-Richtung angelegten Magnetfelds $\mathbf{B} = (0/0/B)$, zu dem das magnetische Moment wie in Bild 2.9 skizziert im Winkel θ steht.

Dann ergibt sich für die zeitliche Ableitung der Komponenten des magnetischen Moments

$$\dot{m}_{x} = -|\gamma|Bm_{y}$$

$$\dot{m}_{y} = |\gamma|Bm_{x}$$

$$\dot{m}_{z} = 0$$
(2.18)



Bild 2.8: Einstein-de

Haas- Effekt. Magne-

Rotation.

induziert



Bild 2.9:

von m um B



Präzession

bzw. für das magnetische Moment selbst

$$m_{x}(t) = |\mathbf{m}|\sin\theta\cos(|\gamma|Bt)$$

$$m_{y}(t) = |\mathbf{m}|\sin\theta\sin(|\gamma|Bt)$$

$$m_{z} = |\mathbf{m}|\cos\theta$$

(2.19)

Dies beschreibt gerade die in Bild 2.9 angedeutete Präzession. Während m_z konstant bleibt, oszillieren m_x und m_y , was einer Präzession um das Magnetfeld entspricht. Die Präzessionsfrequenz ist durch das gyromagnetische Verhältnis an das Magnetfeld gekoppelt. Die Präzessionsfrequenz nennt man *Larmor-Frequenz* $\omega_L = |\gamma|B$. Wir können hier schon mal einen Schluss ziehen auf das, was uns erwartet: Magnetfelder haben nicht nur die einfache Wirkung, dass magnetische Momente ausgerichtet werden, sondern es kommt aufgrund des assoziierten Bahndrehimpulses zu einer Präzessionsbewegung. Dies bedeutet, dass ein Magnetfeld allerlei *dynamische* Prozesse anregen kann.

2.2.4 Das Bohrsche Magneton

Wir wollen nun noch eine essenzielle Größe abschätzen, nämlich die ungefähre Größe des magnetischen Moments, das mit einem Elektron verbunden ist, welches um einen Atomkern kreist. Wir betrachten dazu ein Wasserstoffatom. Die Ladung des Elektrons beträgt -e, weshalb der Kreisstrom um das Proton durch $I = -e/\tau$ gegeben ist, wobei $\tau = 2\pi r/v$ die Zeit zur einfachen Protonumrundung ist.

Wir können nun wie folgt umformen

$$\mu_{\text{Wasserstoff}} = \pi r^2 I = -\frac{\pi r}{\tau} re = -\frac{vre}{2} = -\frac{e}{2m} mvr .$$
 (2.20)

Dabei wurde mit der Masse *m* des Elektrons erweitert. *mvr* ist aber gerade der klassische Bahndrehimpuls des Elektrons. Die Quantenmechanik sagt uns nun, dass dieser im Grundzustand nicht Null wird, sondern \hbar beträgt. Damit erhalten wir

$$\mu_{\text{Wasserstoff}} = -\frac{e\hbar}{2m}.$$
 (2.21)

Diese Größe definieren wir als das Bohrsche Magneton

$$\mu_{\rm B} \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\rm J}{\rm T} = 0,579 \cdot 10^{-4} \frac{\rm eV}{\rm T} = 9,274 \cdot 10^{-21} \rm emu .$$
(2.22)

"emu" ist die sog. *electromagnetic unit* (siehe 2.2.6). Die Größenordnung von μ_B entspricht dem Moment des Elektrons im Wasserstoffatom mit Bohrschem Radius $a_B = 0,529$ Å, ist also sozusagen das atomare magnetische Moment schlechthin. Das **gyromagnetische Verhältnis** erhalten wir dann sofort als

$$\gamma = -\frac{e}{2m} \approx -10^{14} \,\text{GHz/T}$$
(2.23)

bzw. die Larmor-Frequenz als $\omega_L = eB/2m$.

Mit einem Zahlenwert für das atomare magnetische Moment können wir nun eine kurze Energiebetrachtung durchführen. Dies ist eine sehr nützliche und wichtige Übung. Als Energieskala nehmen wir die Temperatur. Wir wissen, dass die Temperatur über die Boltzmann-Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K in eine Energie umgerechnet werden kann. Wirkt nun ein Magnetfeld von laborüblichen 5,4 T auf ein atomares Moment, so ist damit etwa die Energie $\mu_B B \approx 5 \cdot 10^{-23}$ J verbunden, was wiederum einer Temperatur von 3,6 K entspricht. Wir sehen also, dass magnetische Energien sehr gering sind. Im Vergleich erinnern wir daran, dass Coulomb-Energien in der Größenordnung eV liegen, was Temperaturen von über 10.000 K entspricht. Die phononische Energieskala, die durch die Debye-Temperatur gegeben ist, liegt im Bereich 100...1000 K, also ebenfalls deutlich oberhalb der magnetischen Energieskala. Eine bekannte Energieskala in dieser Größenordnung ist die des supraleitenden Übergangs in klassischen Supraleitern wie Al, Pb und Nb. In der Tat kann hier die Supraleitung mittels kleiner Felder zerstört werden.

Müssen wir aus unserer Betrachtung schließen, dass Magnetismus ein ganz kleiner Effekt ist? Materie im Magnetfeld kriegt kaum etwas von dem Feld mit? Dieser Schluss wäre ein Trugschluss. Zum einen werden wir nämlich lernen, dass Magnetismus auf der Energieskala der Coulomb-Wechselwirkung auftritt. Anders kann man die hohen Curie-Temperaturen von zum Beispiel Eisen (1.044 K) nicht erklären. Andererseits kann im Falle von entarteten Grundzuständen auch eine kleine Störung viel bewirken. Wir werden später ausführlicher auf diese Thematik eingehen.

2.2.5 Drehimpuls, magnetisches Moment und Hamilton-Operator

Mit den Ergebnissen der beiden vorigen Abschnitte können wir nun einen Zusammenhang herstellen zwischen dem kinetischen Bahndrehimpuls L_{kin} eines Elektrons der Atomhülle und dem damit verbundenen magnetischen Moment \mathbf{m}_{L} :

$$\mathbf{m}_{\mathrm{L}} = -\mu_{\mathrm{B}} \frac{\mathbf{L}_{\mathrm{kin}}}{\hbar} \,. \tag{2.24}$$

[Allgemein ergibt sich ein Vorfaktor q/e, wenn man Teilchen der Ladung q hat. Im Falle von Elektronen erhält man das Minuszeichen.] Wegen der negativen Ladung der Elektronen sind magnetisches Moment und Bahndrehimpuls immer antiparallel ausgerichtet. μ_B ist die Einheit des magnetischen Moments, \mathbf{L}_{kin}/\hbar ist dimensionslos. Daher misst man den Drehimpuls immer in Einheiten von \hbar , das oft gar nicht mehr hingeschrieben wird.

Wir haben das Subskript "L" eingeführt, da wir bisher den Spin S der Elektronen vernachlässigt haben. Nun können wir den Spin einführen und postulieren für das damit verbundene magnetische Moment ganz analog

$$\mathbf{m}_{\mathrm{S}} = -\mu_{\mathrm{B}}g_{\mathrm{e}}\frac{\mathbf{S}}{\hbar}, \qquad (2.25)$$

wobei ge der Landé-Faktor

$$g_{\rm e} = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2)\right) \approx 2,00023$$
 (2.26)

ist mit der *Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante* $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$. Wir benutzen die Näherung $g_e \approx 2$.

Die Wechselwirkung von S mit dem Feld führt zu einem wichtigen Term im Hamilton-Operator (Zeeman-Energie). Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigen wir in dieser Einführung. Die Analogie zwischen S und L bedeutet nicht, dass S im Sinne eines klassischen Bahndrehimpulses zu verstehen ist. Der Spin ist eine rein quantenmechanische Größe!

Insgesamt gilt also für das magnetische Moment des Elektrons der Atomhülle

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_{\mathrm{L}} + \mathbf{m}_{\mathrm{S}} = -\mu_{\mathrm{B}} (\mathbf{L}_{\mathrm{kin}} + g\mathbf{S}).$$
(2.27)

2 GRUNDLAGEN DES MAGNETISMUS

Wir wollen nun einen Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und dem Hamilton-Operator herstellen. Dazu wählen wir ein homogenes externes Feld in *z*-Richtung, so dass $\mathbf{B} = (0/0/B)$ gilt, und betrachten *N* Elektronen. Der Hamilton-Operator für dieses System lautet

$$\hat{H} = \sum_{\substack{i=1\\\text{kinetische Energie}}}^{N} \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_{i} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_{i}))^{2} + \sum_{\substack{V(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N})\\\text{Coulomb-Energie}}}^{V(\mathbf{r}_{1}, \dots, \mathbf{r}_{N})} + \sum_{\substack{i=1\\\text{Zeeman-Energie}}}^{N} g\mu_{B} \mathbf{S}_{i} \cdot \mathbf{B}$$
(2.28)

Hier ist eine Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht hinzugefügt worden, die an der folgenden Ableitung jedoch nichts ändern würde. Zur Eichung des Vektorpotenzials benutzen wir die Coulomb-Eichung div $\mathbf{A} = 0$ und wählen konkret

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \implies \mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A} = B\mathbf{e}_{z}.$$
(2.29)

Man kann nun zeigen, dass unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung \mathbf{B}^2 im Hamilton-Operator das magnetische Moment **m** geschrieben werden kann als negative Ableitung des Operators nach **B**. Insbesondere können wir den quantenmechanischen Operator des magnetischen Moments definieren als

$$\hat{\mathbf{m}} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{B}}.$$
(2.30)

2.2.6 Magnetische Einheiten

Zum Abschluss dieses Kapitels wollen wir die in der Magnetismus-Literatur verwendeten Einheiten zusammenstellen. Wie schon unter 2.2.2 erwähnt, werden hier zwei Einheitensysteme parallel verwendet: das "alte" cgs-System, in dem manche Gleichungen "handlicher" oder gar vertrauter erscheinen, und das "neue" SI-System, das aber im gesamten Bereich der Elektrodynamik bisher immer noch nicht richtig

vious. In 1928, B and H were both measured in gausses, and the oersted was the unit of reluctance. However, the Danes thought their man deserved to be honored with a more important unit. And so the appropriate international committees decided that only B should be measured in gausses, and H should be measured in oersteds.

Bild 2.10: Ausschnitt aus "Tutorial Paper on Dimensions and Units" von W.F. Brown Jr^4

Fuß fassen konnte. In diesem Zusammenhang interessant zu lesen ist die Veröffentlichung von WILLI-AM FULLER BROWN JR. in den *IEEE Transactions of Magnetics*, Band 20 aus dem Januar 1984, wo der Autor die Einführung, Verwendung und Abschaffung verschiedener Einheitensysteme in der Geschichte von Physik und Technik nachzeichnet und kritisch bewertet (Bild 2.10).

Momentan stellt sich die Lage dar, wie in Tab. 2.3 zusammengefasst. Die magnetische Flussdichte wird im SI-System in Tesla (T) gemessen, wobei 1 T = 1 Vs/m² gilt. Im cgs-System entspricht dies genau 10⁴ Gauß (G). Im cgs-System existiert keine Vakuumpermeabilität μ_0 , daher können magnetische Flussdichte **B** und Magnetfeld **H** im Vakuum synonym verwendet werden. In der Tat wurden früher auch Magnetfelder in Gauß gemessen, bis 1928 das äquivalente Oersted (Oe) als neue Einheit des Magnetfeldes eingeführt wurde (Bild 2.10). Man kann also sagen, dass im cgs-System $\mu_0 = 1$ G/Oe gilt. Im SI-System gilt dagegen für die Vakuumpermeabilität $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am und wir messen das Magnetfeld **H** in A/m. Damit entspricht 1 A/m im Vakuum genau $4\pi \cdot 10^{-7}$ T. Dies sind im cgs-System $4\pi \cdot 10^{-3}$ G oder 1/80 Oe. Die letztere Relation 1 A/m = 1/80 Oe ist natürlich unabhängig von Vakuum oder Materie.

⁴ W.F. Brown Jr., "Tutorial Paper on Dimensions and Units", *IEEE Transactions on Magnetics* 20, 112 (1984)

Kompliziert wird die Sache nun bei der Magnetisierung M. Wegen $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ wird im SI-System M wie H in A/m gemessen. Dagegen gilt im cgs-System $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}$, weswegen 1 A/m für M im SI-System *nicht* 1/80 Oe im cgs-System entspricht (wie für H), auch nicht 1/80 G, sondern 10⁻³ G! Das magnetische Moment m ist das Integral von M über das Volumen, wird also im SI-System in Am² gemessen. Dabei entspricht 1 Am² = 1 J/T $\approx 10^{23} \mu_{\rm B}$. Dies ist im cgs-System gleich 10³ erg/G oder 10³ emu. "emu" ist die sogenannte *electromagnetic unit* und steht für "erg pro Gauß".



Bild 2.11: <u>Links</u>: NICOLA TESLA, geb. 10.7.1856 in Smiljan (Kroatien), gest. 7.1.1943 in New York

Mitte: CARL FRIEDRICH GAUß, geb. 30.4.1777 in Braunschweig, gest. 23.2.1855 in Göttingen

Die Einheiten Tesla, Gauß und Oersted gehen auf die Wissenschaftler und Techniker NICOLA TESLA,

<u>Rechts</u>: HANS CHRISTIAN ØRSTED, geb. 14.8.1777 in Rudkøbing (Dänemark), gest. 9.3.1851 in Kopenhagen

CARL FRIEDRICH GAUß und HANS CHRISTIAN ØRSTED zurück (Bild 2.11). ØRSTED bemerkte 1820 (angeblich während einer Vorlesung) die Ablenkung der Kompassnadel durch den elektrischen Strom und entdeckte damit den Zusammenhang zwischen Elektrizität und Magnetismus.

	SI-System		cgs-System
Magnetische Flussdichte B	$1 \text{ Vs/m}^2 = 1 \text{ T(esla)}$	=	10 ⁴ G(auß)
Vakuumpermeabilität μ_0	4π·10 ⁻⁷ Vs/Am	=	1 G/Oe(rsted)
Magnetfeld H	1 A/m	=	$4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe} = 1/80 \text{ Oe}$
Magnetisierung M	1 A/m	=	$10^{-3} \text{ G} = 1 \text{ mG}$
Magnetisches Moment m	$(10^{23} \mu_B \approx) 1 J/T = 1 Am^2$	=	$10^3 \text{ erg/G} = 10^3 \text{ emu}$

Tab. 2.3: Magnetische Einheiten im SI- und cgs-System

2.3 Einteilung der magnetischen Stoffe

Para- und Diamagnetismus beruhen beide auf voneinander unabhängigen magnetischen Momenten, während man es beim kollektiven Magnetismus mit wechselwirkenden Momenten zu tun hat. Im Folgenden wird an Hand der Suszeptibilität eine erste Einteilung der verschiedenen magnetischen Phänomene gegeben.

2.3.1 Paramagnetismus

Die vorhandenen permanenten magnetischen Momente durch Bahnbewegung und Spin der Elektronen werden im Magnetfeld (mehr oder weniger) ausgerichtet. Der Gegenspieler des magnetischen Felds ist die thermische Bewegung der Momente. Die Momente stammen aus partiell gefüllten Schalen (z.B. in 3d-Übergangsmetallen oder 4f-Seltenerden) oder von Spins. Da die mit einem Magnetfeld verbundene potenzielle Energie eines Moments negatives Vorzeichen hat ($E_{pot} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$), gilt für die Suszeptibilität

 $\chi_{\text{para}} > 0$

Man unterscheidet verschiedene Arten von Paramagnetismus.

2 GRUNDLAGEN DES MAGNETISMUS

(a) <u>Atomarer Paramagnetismus</u>: Er wird allgemein als **Langevin-Paramagnetismus** bezeichnet. Die Momente sind hier lokalisiert. Er rührt von den gerade beschriebenen Atomen oder Molekülen *mit teilweise gefüllten Schalen* her. Die Suszeptibilität ist temperaturabhängig gemäß $\chi_{para}^{Langevin} = C/T$. Letztere Formel bezeichnet man als *Curie-Gesetz*, *C* ist die *Curie-Konstante*.

Eine Ausnahme bildet der van Vleck-Paramagnetismus. Er ist ein Effekt höherer Ordnung. Hierbei hat man *keinen Gesamtdreh impuls*, also kein magnetisches Moment, aber trotzdem Paramagnetismus. Dies ist z.B. der



Curie- **Bild 2.12:** <u>Links</u>: PAUL LANGEVIN, geb. 23.1.1872 in Paris, gest. 19.12.1946 in Paris

<u>Mitte</u>: JOHN HASBROUCK VAN VLECK, geb. 13.3.1899 in Middletown (USA), gest. 27.10.1980 in Cambridge/ Massachusetts

<u>Rechts</u>: WOLFGANG PAULI, geb. 25.4.1900 in Wien, gest. 15.12.1958 in Zürich

Fall für Eu³⁺ in Eu₂O₃ und kann, klassisch gesehen, nicht verstanden werden.

(b) <u>Paramagnetismus der Leitungselektronen</u>: Die sich in einem Metall frei bewegenden Ladungsträger besitzen einen Spin, also ein permanentes magnetisches Moment. Diese *itineranten Momente* führen zum sogenannten **Pauli-Paramagnetismus**, der nicht von der Temperatur abhängt.

Die Größenordnung von χ^{Langevin} liegt im Bereich von $10^{-3\dots-2}$. Dies ist ein großer Effekt. Dagegen sind $\chi^{\text{Pauli}} \approx \chi^{\text{van Vleck}} \approx 10^{-6\dots-5}$ relativ klein.

2.3.2 Diamagnetismus

Die anschauliche Vorstellung ist, dass ein externes Magnetfeld über die Lorentz-Kraft auf die Elektronen wirkt und dabei einen magnetischen Dipol erzeugt, der antiparallel zum angelegten Feld ausgerichtet ist. In dieser Vorstellung kann man also von einem Induktionseffekt reden, wobei die induzierten Ströme sich nach der *Lenzschen Regel* verhalten. Für die Suszeptibilität gilt dann

$$\chi_{dia} < 0$$
 unabhängig von T



Bild 2.13: Ein durch ein externes Feld **H** induzierter Kreisstrom erzeugt ein entgegengesetztes magnetisches Moment **m**.

Dies machen wir uns kurz an Hand von Bild 2.13 klar. Für die Lorentz- magnetisches Moment **m**. Kraft **F** gilt die Gleichung

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \,. \tag{2.31}$$

Das Magnetfeld zwingt ein geradeaus fliegendes Elektron auf eine Kreisbahn. Da die Ladung negativ ist, fließt der Strom I in die andere Richtung. Mit einem solchen Kreisstrom ist ein magnetisches Moment verbunden, das in die dem äußeren Feld entgegengesetzte Richtung weist.

<u>Aber</u>: Diese vereinfachende Vorstellung hat einen Haken. Klassisch gesehen kann es nämlich gar keinen Magnetismus geben! Dies werden wir gleich durch das Bohr-van Leeuwen-Theorem exakt in Abschnitt 2.3.6 beweisen. Hier machen wir uns anschaulich klar, dass man ja auch noch den Rand der Probe berücksichtigen muss (Bild 2.14). Am Rand der Probe werden die Elektronen reflektiert, es entsteht ein sogenannter "Skipping Orbit". Er



Bild 2.14: "Skipping Orbits" am Rand einer Probe (rot) löschen die Magnetisierung durch Kreisströme innerhalb der Probe (blau) aus.

erzeugt ein gegenüber dem Probeninneren exakt entgegengesetztes magnetisches Moment derselben

Größe und hebt sich mit diesem auf. Die Volumenmagnetisierung müsste damit gleich Null sein. Zum selben Ergebnis kommt man durch eine Energiebetrachtung: Die Lorentz-Kraft F steht senkrecht auf der Geschwindigkeit v der Elektronen, so dass sich zwar deren Richtung, nicht aber ihr Betrag ändert. Insbesondere bleibt die kinetische Energie und damit die Gesamtenergie unverändert, weshalb die Volumenmagnetisierung Null sein müsste.

Wie beim Paramagnetismus kann man verschiedene Arten von Diamagnetismus unterscheiden.

- (a) Atomarer Diamagnetismus: Diese Art Magnetismus tritt immer auf. Man bezeichnet ihn auch als Larmor- (Langevin-) Diamagnetismus.
- (b) Diamagnetismus der Leitungselektronen: In Systemen mit frei beweglichen Elektronen tritt auch Diamagnetismus auf. Es ist der sogenannte Landau-Diamagnetismus, der auf der orbitalen Bewegung beruht.



Bild 2.15: Links: SIR JOSEPH LARMOR, geb. 11.7.1857 in Magheragall (Irland), gest. 19.5.1942 Belfast

Rechts: LEW DAWIDOWITSCH



Obwohl viele Materialien als unmag- LANDAU, 22.1.1908 in Baku, gest. netisch erscheinen, müssen alle Stoffe, 1.4.1968 Moskau. da aus Atomen aufgebaut, Diamagne-



Bild 2.16: Ein Frosch schwebt in einem Magnetfeld von 16 T.³

tismus zeigen, wenn nur das Feld hoch genug ist, so dass ein evtl. gleichzeitig auftretender Paramagnetismus sättigt. Dies gilt auch für Frösche. In einem hohen Magnetfeld von 16 T kann ein Frosch schweben, da sich Schwerkraft und die abstoßende Kraft durch den Diamagnetismus aufheben (Bild 2.16). In kleinen Feldern merkt man meistens nichts vom Diamagnetismus, weil die stärkeren Effekte des Para- oder Ferromagnetismus den Diamagnetismus überlagern.

Größenvergleich:

 $\chi^{\text{van Vleck}} \approx \chi^{\text{Pauli}} \approx \left| \chi^{\text{Larmor}} \right| \approx 10^{-6...-5} << \chi^{\text{Langevin}} \approx 10^{-3...-2}$

Die nachfolgende Tab. 2.4 gibt einen Überblick über die bisher erfolgte Einteilung der magnetischen Effekte.

Tab. 2.4: Einteilung der magnetischen Effekte

	Paramagnetismus	Diamagnetismus
lokalisierte Elektronen	Spin und Bahndrehimpuls partiell gefüllter Schalen \Rightarrow Langevin-Paramagnetismus, $\chi = C/T$ Spin und Bahndrehimpuls von Schalen mit $J = 0$	Bahndrehimpuls ⇒ Larmor-(Langevin-)Diamagnetismus
Leitungs- elektronen	⇒ van Vleck-Paramagnetismus Spin ⇒ Pauli-Paramagnetismus	Bahndrehimpuls ⇒ Landau-Diamagnetismus

2.3.3 Vertiefungsthema: Supraleitung und Diamagnetismus

Supraleiter sind "perfekte" Diamagneten. Bei ihnen gilt $\chi = -1$. Der Effekt beruht auf dem sogenannten Meißner-Ochsenfeld-Effekt: Unterhalb der Sprungtemperatur existiert eine neue thermodynamische

https://youtu.be/A1vyB-O5i6E

2 GRUNDLAGEN DES MAGNETISMUS

Phase, wo aller magnetischer Fluss aus der Probe hinausgedrängt wird. Diese Phase ist aber nur stabil bis zu einem sog. kritischen Feld H_c , dessen Wert von der Temperatur abhängt. Oberhalb von H_c bricht die supraleitende Phase zusammen, und magnetischer Fluss dringt in das Material ein (Bild 2.17). Wegen $\chi_{\text{Supraleiter}} = -1$ ist dies der stärkste diamagnetische Effekt überhaupt.

Streng genommen gilt dies jedoch nur für sog. Typ-I-Supraleiter. Daneben gibt es noch Typ-II-Supraleiter, in die magnetischer Fluss eindringen kann, ohne dass die Supraleitung zusammenbricht. Diese Materialien haben zwei kritische Felder H_{c1} und H_{c2} . Unterhalb von H_{c1} (Meißner-Phase) verhalten sie sich wie Typ-I-Supraleiter. Zwischen H_{c1} und H_{c2} (Shubnikov-Phase) dringt Fluss in einzelnen Flussquanten ein. Doch erst oberhalb von H_{c2} bricht die Supraleitung zusammen. Beispiele für Typ-II-Supraleiter sind verschiedene Legierungen wie NbTi oder Nb₃Sn (aus denen z.B. supraleitende Spulen gefertigt werden), sowie alle Hochtemperatur- bzw. CuO₂-Supraleiter wie etwa YBa₂Cu₃O₇.





Bild 2.18: Ein kleiner Magnet beginnt über einem "Teller" aus Blei zu schweben, wenn dieser unter die Sprungtemperatur (etwa 7 K) abgekühlt wird.

Bild 2.17: Magnetisierung einer supraleitenden Bleikugel bei 4,2 K. Unterhalb der kritischen Feldstärke von knapp 40 mT gilt $\chi \equiv -1$.

Die Flussverdrängung in der Meißner-Phase führt dazu, dass Supraleiter in Magnetfeldern oder Magnete über supraleitenden Flächen schweben (Bild 2.18).

2.3.4 Kollektiver Magnetismus

Die quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen permanenten magnetischen Momenten führt zu deren gegenseitiger Ausrichtung. Dies kann klassisch im Rahmen der Dipolwechselwirkung nicht verstanden werden. Die Ursachen liegen im Pauli-Prinzip und der Coulomb-Wechselwirkung begründet (elektronische Korrelationen). Die Größenordnung der kollektiven Effekte übertrifft Diaund Paramagnetismus bei weitem. Energiemäßig handelt es sich um den Bereich eV (1 eV entspricht 12.000 K). Dagegen sind klassische Dipolwechselwirkungen fast vollständig vernachlässigbar. Sie liegen im Energiebereich von 10^{-4} eV (1 K). Die Suszeptibilität hängt vom Feld, der Temperatur und der *Vorgeschichte* der Probe ab.

Um die Magnetisierung zu berechnen, müsste man eigentlich die Gleichungen für alle beteiligten Elektronen lösen. Da die Elektronen stark korreliert sind, hat man es mit einem nicht reduzierbaren Vielteilchenproblem zu tun. Dieses kann man nur in Grenzfällen behandeln. Es ist daher sinnvoll, die permanenten magnetischen Momente in zwei Sorten einzuteilen, obwohl diese Einteilung nicht immer eindeutig zu machen ist:

- Lokalisierte Momente in Isolatoren (EuO, Gd...) beschreibt man im Heisenberg-Modell.
- Itinerante (frei bewegliche) Momente in Metallen (Fe, Co, Ni, Cr, ...) werden in der Theorie des itineranten Magnetismus (Bandmagnetismus) beschrieben.

Das Phänomen des kollektiven Magnetismus tritt unterhalb einer kritischen Temperatur T^* spontan auf. Da beim kollektiven Magnetismus schon magnetische Momente vorliegen, liegt oberhalb von T^* Paramagnetismus vor.

Je nach Art der magnetischen Ordnung unterscheiden wir verschiedene Fälle.

- (a) <u>Ferromagnetismus</u>: Hier bezeichnet man T^* als *Curie-Temperatur* $T_{\rm C}$. Alle magnetischen Momente in der Probe besitzen eine Vorzugsrichtung, etwa $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ (bei T = 0).
- (b) <u>Antiferromagnetismus</u>: Hier bezeichnet man T^* als $N\acute{eel}^6$ -*Temperatur* T_N . In der antiferromagnetischen Ordnung hat man zwei antiparallele ferromagnetische Untergitter, die sich exakt aufheben $(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow)$, die Gesamtmagnetisierung ist also Null.
- (c) <u>Ferrimagnetismus</u>: Hier gibt es keine einheitliche Bezeichnung für T^* . Sowohl T_C als auch T_N sind in der Literatur üblich. Man hat wieder zwei Untergitter, deren entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen einen unterschiedlichen Betrag haben, so dass sie sich nicht wechselseitig aufheben. Die Gesamtmagnetisierung ist also ungleich Null. Eine mögliche Anordnung sieht wie folgt aus: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow$. Das Muster der magnetischen Ordnung kann aber auch noch wesentlich komplizierter sein.



Bild 2.19: Inverse Suszeptibilitäten für Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten

An Hand der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für $T >> T^*$ (Bild 2.19) kann man die verschiedenen Arten des kollektiven Magnetismus auseinanderhalten. In der Nähe von T^* treten zusätzliche Effekte

auf, die mit dem Phasenübergang in die magnetisch geordnete Phase verbunden sind (magnetische Fluktuationen). Es gilt

$$\chi(T >> T^*) \cong \frac{C}{T - \Theta} \iff \chi^{-1} \cong \frac{1}{C}(T - \Theta)$$

Dabei sind *C* eine Konstante und Θ eine charakteristische Temperatur. Wie man in Bild 2.19 sieht, gilt $T_{\rm C} \equiv \Theta > 0$ für Ferromagnetismus und $-T_{\rm N} \equiv \Theta < 0$ für Antiferro- oder Ferrimagnetismus (allerdings gibt es auch ausnahmsweise Ferrimagneten mit $\Theta > 0$). In der Regel benutzt man die in Bild 2.19 gezeigte Auftragung $\chi^{-1}(T)$ zur Kennzeichnung der magnetischen Eigenschaften eines Materials.

2.3.5 Messung von Magnetisierung und Suszeptibilität

Experimentell kann man "sehr leicht" mit Hilfe einer Faraday-Magnetwaage ermitteln, ob in einer Substanz Dia- oder Paramagnetismus vorliegt. Dabei wird, wie in Bild 2.20 skizziert, eine Probe in ein inhomogenes Magnetfeld gehalten. Eine diamagnetische Probe wird nun versuchen, dem Magnetfeld zu entfliehen, und sich in den Bereich des schwächeren Feldes bewegen, wodurch sich die Masse scheinbar ändert. Umgekehrt wird eine paramagnetische Probe Energie gewinnen, wenn sie sich zum größeren Feld hinbewegt. Die Kraft auf die Probe ist durch $\mathbf{F} = \mu_0 \chi V H \nabla H$ gegeben, also $F \propto \chi V$. Der Ausdruck für die Feldstärke mal dem Feldgradienten hängt von den Spulenströmen und der Geometrie ab. Daher muss eine Faraday-Magnetwaage mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität kalibriert werden.

⁶ Louis Eugene Felix Neel (*1904, †2000)

Wichtig für die quantitative Magnetisierungsmessung sind induktive Methoden. Dabei misst man grundsätzlich den zusätzlichen Fluss, der dadurch entsteht, dass man die Probe in ein bekanntes Magnetfeld bringt. Gemessen wird mit einer kleinen "pick-up" ("Aufnehmer")-Spule. In einem sogenannten <u>vibrating sample magnetometer</u> (VSM) wird eine Probe in der Nähe einer Aufnehmerspule vibriert. Der Fluss der bewegten Probe induziert eine Spannung an den Abgriffen der Aufnehmerspule, die proportional zur Magnetisierung der Probe ist: $U(t) \propto -d\Phi/dt$. Dies ist schlichtweg das Induktionsgesetz nach FARADAY: Ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld erzeugt ein elektrisches Feld. Wie funktioniert das VSM? Man steckt die Probe in ein bekanntes, äußeres Magnetfeld **H**, das von einer großen Spule erzeugt wird. Dieses magnetisiert die Probe. Es entsteht ein magnetisches Moment, das



Bild 2.20: Faraday-Magnetwaage zur Messung der magnetischen Suszeptibilität der orangen Kugel

sich mit der Probe rauf und runter bewegt und sich daher als Funktion der Zeit verändert. Im Experiment variiert man das äußere Feld und kann so die Magnetisierung **M** als Funktion von **H** bestimmen, erhält also die Hysteresekurve. Die Empfindlichkeit eines VSM ist sehr hoch, besonders bei hohen Feldern. Bei Frequenzen von einigen 100 Hz, einem Hub von wenigen Zentimetern, sowie einer Aufnehmerspule mit 1000 Windungen und einer Fläche von 2 cm² erhält man eine Auflösung von > $3 \cdot 10^{-14}$ Tm³ oder Vsm. Dies entspricht $2,5 \cdot 10^{15} \mu_{\rm B}$ und ist etwa das ferromagnetische Signal von einer Monolage Eisen (Dicke 1Å) auf einem Substrat der Größe 1 cm² unter der Annahme, dass die Sättigungsmagnetisierung von Eisen 2 Tesla beträgt.

Die empfindlichste Methode der Magnetisierungsmessung beruht wiederum auf der Supraleitung. Dabei wird ein sog. *supraleitender Quanteninterferenzdetektor* (engl. *Superconducting QUantum Interference Device*, SQUID) benutzt. Dieses SQUID produziert eine periodische Spannungsänderung als Antwort auf einen magnetischen Fluss. Die Funktionsweise beruht auf der Flussquantisierung in Supraleitern und dem Josephson-Effekt. Die Periode der Spannungsänderung entspricht der Änderung des Magnetfelds um ein Flussquant $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Vs. Die Auflösung eines SQUIDs im Nullfeld ist sehr hoch, man erreicht > $1 \cdot 10^{-19}$ Tm³ oder Vsm (Tab. 2.5). Dies sind etwa 10^{10} µ_B. Die genaue Funktionsweise eines SQUIDs wird in der Vorlesung über Supraleitung behandelt.

Tab. 2.5: Vergleich der Empfindlichkeit von magnetoresistiven Sensoren mit SQUIDs auf der Basis von Hochtemperatur-Supraleitern (HTS) und Tieftemperatur-Supraleitern (LTS)

aus: Vorlesungsskript Spintronics

	Empfindlichkeit (T/Hz ^{1/2})	Empfindlichkeit in Bruchteilen des Erdmagnetfeldes
AMR-Sensor	10^{-10} bei Raumtemperatur, 10^{-12} im Labor bei Raumtemperatur	10 ⁻⁵ 10 ⁻⁷
GMR-Sensor	$10^{-12}10^{-13}$	$10^{-7}10^{-8}$
HTS-SQUID	10 ⁻¹² bei 77 K, 10 ⁻¹² im Labor bei 77 K	10 ⁻⁷ 10 ⁻⁹
LTS-SQUID	10 ⁻¹⁵ bei 4,2 K	10^{-10}

2.3.6 Vertiefungsthema: Das Bohr-van Leeuwen-Theorem

NIELS BOHR (Bild 2.21) und J.H. VAN LEEUWEN bewiesen unabhängig voneinander in ihren Doktorarbeiten (1911 und 1919) ein berühmtes Theorem für klassische und nicht-relativistische Elektronen unter Gebrauch der Maxwell-Gleichungen und der statistischen Mechanik. In Worten gefasst lautet dieses Theorem: "Bei endlichen Temperaturen und in allen endlichen elektrischen oder thermischen Feldern ist die Nettomagnetisierung eines Ensembles von Elektronen im thermischen Gleichgewicht identisch Null."

Die Bedeutung dieses Bohr-van Leeuwen-Theorems liegt in der exakten Demonstration, dass es ohne Quantenmechanik überhaupt keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen in einem Festkörper oder Atom mit einem äußeren Feld gibt: kein Ferromagnetismus, kein Para- und kein Diamagnetismus, gar kein Magnetismus also. Dies wollen wir im vorliegenden Abschnitt beweisen. Man kann aber die klassische Theorie trotzdem zur Beschreibung des Magnetismus benutzen, wenn man nur einige einfache quantenmechanische Zutaten hinzufügt. Dies zeigen wir später an Hand des Larmor-Diamagnetismus.

Wir betrachten ein klassisches System mit *N* Elektronen. Diese haben 3N Freiheitsgrade. Das System lässt sich daher durch 3N Ortskoordinaten \mathbf{q}_i und den entsprechenden Impulsen \mathbf{p}_i beschreiben. Jedes Elektron trägt



Bild 2.21: NIELS HENRIK DAVID BOHR, geb. 7.10.1885 in Kopenhagen, gest. 18.11.1962 in Kopenhagen

die Ladung $-e = -1, 6 \cdot 10^{-19}$ C und habe die Geschwindigkeit v, mit der eine Stromdichte $\mathbf{j} = -e\mathbf{v}$ verbunden ist. Mit diesem Strom wiederum ist über den Bahndrehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{q} \times \mathbf{p}$ ein magnetisches Moment **m** verbunden.

Am Ort q gilt

$$\mathbf{m} = -|\gamma|\mathbf{L} = \frac{e}{2}\mathbf{q} \times \mathbf{v} = \frac{1}{2}\mathbf{q} \times \mathbf{j}. \qquad (2.32)$$

Wichtig ist nun, dass **m** eine lineare Funktion der Geschwindigkeit **v** eines jeden Elektrons ist. Wie auch immer die Elektronen sich nun bewegen, das resultierende Gesamtmoment ist dann ebenfalls eine lineare Funktion aller Geschwindigkeiten. Betrachten wir die *z*-Komponente m_z des Gesamtmoments, so muss sie die Form

$$m_{z} = \sum_{i=1}^{3N} a_{z}^{i} (\mathbf{q}_{1}, \dots \mathbf{q}_{3N}) \dot{q}_{i}$$
(2.33)

haben. Die Koeffizienten a_z^i hängen dabei nur von \mathbf{q}_i , aber nicht von \mathbf{p}_i ab, denn sonst wäre die Bedingung der Linearität nicht erfüllt.

Die kanonischen Bewegungsgleichungen der klassischen Theorie lauten

$$\dot{\mathbf{q}}_{i} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_{i}}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{i} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_{i}}$$
(2.34)

Dabei ist H die Hamilton-Funktion für Elektronen im Magnetfeld

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A})^2 + eV(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{3N})$$
(2.35)

Zunächst setzen wir die kanonische Gleichung (2.46) in den Ausdruck (2.45) für m_z ein und erhalten

$$m_z = \sum_{i=1}^{3N} a_z^i (\mathbf{q}_1, \dots \mathbf{q}_{3N}) \frac{\partial H}{\partial p_i}$$
(2.36)

Mit der Abkürzung $\beta = 1/kT$ gilt für die *z*-Komponente der Magnetisierung als klassischer statistischer Durchschnitt

$$M_{z} = \frac{\int dq_{1} \dots dq_{3N} dp_{1} \dots dp_{3N} m_{z} e^{-\beta H}}{\int dq_{1} \dots dq_{3N} dp_{1} \dots dp_{3N} e^{-\beta H}}.$$
(2.37)

Der Nenner ist die klassische Zustandssumme Z aus der statistischen Mechanik. Der Zähler kann als Integral über das magnetische Moment einer bestimmten Koordinatenkonfiguration gewichtet mit ihrer Wahrscheinlichkeit interpretiert werden. Mit (2.48) folgt

$$M_{z} = \frac{1}{Z} \int dq_{1} \dots dq_{3N} dp_{1} \dots dp_{3N} \sum_{i=1}^{3N} a_{z}^{i} (\mathbf{q}_{1}, \dots \mathbf{q}_{3N}) \frac{\partial H}{\partial p_{i}} e^{-\beta H}$$
(2.38)

Jeder Summand des Zählers ist proportional zu folgender Form

$$\int dp_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta} \left[e^{-\beta H} \right]_{p_i = -\infty}^{+\infty}$$
(2.39)

Für große $|p_i|$ ist aber *H* gemäß (2.47) proportional zu p_i^2 , geht also gegen Null. Deswegen ist jeder Summand (2.51) gleich Null, so dass insgesamt $M_z = 0$ folgt. Dies gilt für beliebige Vektorpotenziale **A** bzw. beliebige Felder, egal wie sich die Elektronen gerade im Festkörper bewegen. Die klassische Physik kann also weder Dia- noch Paramagnetismus, geschweige denn kollektiven Magnetismus erklären. Wenn man weiß, dass die Ableitung des Logarithmus der Zustandsfunktion nach dem äußeren Feld den Mittelwert der Magnetisierung in Feldrichtung ergibt, kann man mit dem gleichen Argument beweisen, dass Z gar nicht von *H* abhängt. Betrachtet man das Integral, so liegt der Unterschied zwischen klassischer und quantenmechanischer Rechnung darin, dass in der Quantenmechanik nicht über den gesamten Phasenraum integriert wird (bestimmte Teile des klassischen Phasenraums sind quantenmechanisch ja verboten), daher bleibt das Integral endlich.

Einschränkend sollte hier gesagt werden, dass dies zwar ein schöner und tatsächlich strenger Beweis ist, aber eben nur besagt, dass ausschließlich klassische Gleichungen nicht reichen werden. Wenn man nun orbitale Kreisströme in die klassische Theorie steckt (diese sind streng klassisch gesehen nicht möglich, sie würden verstrahlen), dann kann man schon Diamagnetismus erklären. Wir wollen dies im folgenden zeigen.

In der Herleitung steckt implizit die quantenmechanische Annahme, dass Elektronen auf festen Kreisbahnen um einen Kern mit Ladung Ze kreisen, was klassisch ja nicht möglich ist. In einem stabilen Orbit muss die Zentrifugalkraft mit der Coulomb-Anziehung im Gleichgewicht stehen.

$$m\omega_0^2 r - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = 0$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mr^3}}$$
(2.40)

Im Magnetfeld **B** tritt zusätzlich die Lorentz-Kraft $-e\mathbf{v}\times\mathbf{B}$ auf. Ist das Magnetfeld senkrecht zur Kreisbahn orientiert, so ändert sich die Umlauffrequenz zu ω , und es gilt

$$m\omega^2 r - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} - e\omega rB = 0 \qquad (2.41)$$

Mit der Larmor-Frequenz $\omega_L = eB/2m$ erhält man die quadratische Gleichung

$$\omega^2 - 2\omega\omega_{\rm L} - \omega_0^2 = 0 \tag{2.42}$$

mit der Lösung

$$\omega = \omega_{\rm L} + \sqrt{\omega_0^2 + \omega_{\rm L}^2} . \qquad (2.43)$$

Weil für erreichbare Felder $\omega_L \ll \omega_0$ gilt, ergibt sich

$$\omega = \omega_0 + \omega_L. \tag{2.44}$$

Durch das Magnetfeld ist also in guter Näherung die Umlauffrequenz um die Larmor-Frequenz erhöht worden. Dies bedeutet, dass sich der fließende Strom um $-e\omega_L/2\pi$ ändert.

In der klassischen Elektrodynamik erhält man das magnetische Moment als Kreisstrom mal der Fläche des Orbits, also ergibt sich für die Änderung des magnetischen Moments

$$\Delta m_z = -\frac{e\omega_{\rm L}}{2\pi} \cdot \pi \left(x^2 + y^2 \right) = -\frac{e^2 B}{4m} \left(x^2 + y^2 \right). \tag{2.45}$$

Dies ist genau der Beitrag des *Larmor-(Langevin-)Diamagnetismus*. Wir werden dieses Resultat später in Kapitel 3 ausführlich diskutieren. Hier sei nur gesagt, dass die klassische und quantenmechanische Herleitung das gleiche Ergebnis liefern. Dies widerspricht jedoch nicht dem Bohr-van Leeuwen-Theorem, denn man hat ja implizit Quantenmechanik verwendet. Es sei noch hinzugefügt, dass man auch den Ferromagnetismus unter Annahme einer Wechselwirkung zwischen Spins (die Existenz von Spins ist hier die implizite Quantenmechanik) quasiklassisch in gewissen Grenzen berechnen kann.

2.4 Etwas statistische Mechanik

In der Theorie des Magnetismus greift man des Öfteren auf Ergebnisse der statistischen Mechanik zurück. Daher wollen wir hier sehr knapp die Begriffe Zustandssumme und thermodynamisches Potenzial erläutern.

2.4.1 Zustandssumme und Entropie

Die Wahrscheinlichkeit p_i , dass ein Teilchen einen Zustand *i* mit Energie E_i bei einer Temperatur *T* einnimmt, ist mit $\beta \equiv 1/(kT)$ gegeben durch

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i). \tag{2.46}$$

Dabei sind $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante und Z die Einteilchen-Zustandssumme. Diese dient dazu, die Wahrscheinlichkeit, irgendeinen Zustand einzunehmen, auf eins zu normieren, also

$$\sum_{i} p_i = 1. \tag{2.47}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt sofort für die Zustandssumme Z

$$Z = \sum_{i} \exp(-\beta E_i). \qquad (2.48)$$

Mit der diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung p_i können nun Erwartungswerte berechnet werden. Der Erwartungswert $\langle E \rangle$ für die Energie ist gegeben durch die Summe über die Energien der einzelnen Zustände, gewichtet mit ihrer jeweiligen Wahrscheinlichkeit

$$\langle E \rangle = \sum_{i} E_{i} p_{i} = \frac{1}{Z} \sum_{i} E_{i} \exp(-\beta E_{i}) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$
 (2.49)

Wir können nun eine Beziehung zur Entropie *S* herstellen. Die Entropie pro Teilchen wird in der Thermodynamik definiert als

$$S = -k \sum_{i} p_i \ln p_i . \qquad (2.50)$$

Setzen wir nun den Ausdruck für p_i ein, um eine Beziehung zur Zustandssumme herzustellen, so erhalten wir

$$S = -k\sum_{i} p_{i} \ln \frac{\exp(-\beta E_{i})}{Z} =$$

$$= -k\sum_{i} p_{i} [-\beta E_{i} - \ln Z] =$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{i} \frac{E_{i} \exp(-\beta E_{i})}{Z} + k \ln Z \sum_{i} p_{i}$$

Damit ergibt sich

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Z. \qquad (2.51)$$

2.4.2 Die "Helmholtzsche" freie Energie

Für *N* unabhängige, unterscheidbare Teilchen beträgt die Zustandssumme Z^N und die Gesamtenergie $E = N \langle E \rangle$. Das erste Gesetz der Thermodynamik definiert die einem System zugeführte Wärme $\delta Q = TdS$ als die Änderung *dE* der inneren Energie des Systems minus der Arbeit, die für die Änderung *dV* des Volumens oder die Änderung *dB* der magnetischen Flussdichte des Systems aufgebracht wurde. Es gilt:

$$dE = TdS - pdV - \mathbf{m}d\mathbf{B}.$$
 (2.52)

Ein wichtiges (und echtes) thermodynamisches Potenzial ist die (Helmholtzsche) freie Energie F. Sie ist die kennzeichnende Größe für das kanonische Ensemble (mit konstanter Teilchenzahl). Das zweite Gesetz der Thermodynamik besagt, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht dann erreicht ist, wenn die Entropie S für konstante innere Energie E maximal ist, oder umgekehrt bei konstanter Entropie die innere Energie minimal. Da in der Regel die Temperatur konstant gehalten wird, muss man für dieses Extremalprinzip ein weiteres thermodynamisches Potenzial einführen. Dies ist die freie Energie

$$F \equiv E - TS = -NkT \ln Z. \qquad (2.53)$$

Das Differenzial lautet dann (d(TS) = TdS + SdT, TdS fällt heraus)

$$dF = -SdT - pdV - mdB, \qquad (2.54)$$

also ergibt sich für den Erwartungswert des magnetischen Moments im kanonischen Ensemble

$$\langle m \rangle = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V}.$$
 (2.55)

Daraus folgt für die Suszeptibilität

$$\chi \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial H} = -\frac{\mu_0}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2}.$$
 (2.56)

Der Erwartungswert der Entropie ist gegeben durch

$$\langle S \rangle = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,B}.$$
 (2.57)

Aus der Gleichung (2.53) für die freie Energie erhält man allgemein für die Zustandssumme

$$Z = e^{-\beta F} = \operatorname{Sp} e^{-\beta \hat{H}}$$
(2.58)

bei fester Teilchenzahl. Das Schöne daran ist, dass man bei Kenntnis der freien Energie F bzw. der Zustandssumme Z eines Systems sehr einfach die magnetische Suszeptibilität erhält. Dies werden wir später benutzen.