

3 MAGNETISMUS VON ATOMEN UND IONEN

Thema dieses Kapitels ist der Dia- und Paramagnetismus isolierter magnetischer Momente. Zum einen befassen wir uns mit *quasigebundenen Elektronen*, die nicht miteinander wechselwirken. Die relevante Physik steckt in den Eigenschaften der Elektronenhüllen der einzelnen Atome. Die Eigenschaften des Gesamtsystems skalieren dann einfach mit der Anzahl N der vorhandenen Atome. Daher betrachten wir zunächst den Hamilton-Operator für ein Atom im Magnetfeld. Wir beschränken uns dabei nicht nur auf Systeme wie atomare Gase, sondern schließen auch Festkörpersysteme ein, insofern die in ihnen auftretenden magnetischen Momente isoliert sind, also auf Atomen, Ionen, etc. lokalisiert sind, wie es bei den Seltenerd-Metallen zumeist der Fall ist. Zum anderen betrachten wir die magnetischen Momente der *Atomkerne*. Den Magnetismus *quasifreier Elektronen* behandeln wir später in Kapitel 5.

3.1	Dia- und paramagnetische Substanzen.....	30
3.2	Atome im Magnetfeld	30
3.2.1	Wiederholung: Das Atommodell in der Quantenmechanik	30
3.2.2	Der Hamiltonoperator eines Atoms im Magnetfeld.....	31
3.3	Atomarer Diamagnetismus.....	33
3.3.1	Die Larmor-Suszeptibilität	33
3.3.2	Einfluss der Struktur	33
3.4	Atomarer Paramagnetismus	34
3.4.1	Brillouin-Funktion und Langevinscher Paramagnetismus	34
3.4.2	Das Curie-Gesetz	37
3.4.3	Adiabatische Entmagnetisierung	38
3.4.4	Van Vleck-Paramagnetismus	39
3.5	Der elektronische Grundzustand von Atomen und Ionen	40
3.5.1	Der Gesamtdrehimpuls	40
3.5.2	Feinstruktur.....	41
3.5.3	Die Hundschen Regeln	42
3.5.4	Seltene Erden und Übergangsmetalle	44
3.5.5	Materialbeispiele.....	45
3.6	Magnetische Momente der Kerne	47
3.6.1	Kernmagneton und Hyperfeinstruktur	47
3.6.2	Kernspinresonanz (NMR).....	48

3.1 Dia- und paramagnetische Substanzen

In den folgenden Abschnitten wollen wir versuchen zu verstehen, wieso manche Stoffe para- und andere diamagnetisch sind. Zur Einstimmung findet man in Tab. 3.1 Werte für die Suszeptibilität χ .

Vorsicht: Neben χ gibt es noch die molare Suszeptibilität χ_m , die als $\chi_m = \chi V_m$ definiert ist, wobei $V_m = m_{\text{rel}}/\rho$ das molare Volumen ist, das durch die relative Atommasse m_{rel} dividiert durch die Dichte ρ gegeben ist. V_m ist das Volumen, das $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ (Avogadro-Zahl) Formeleinheiten einer Substanz einnehmen. Es gibt übrigens auch noch die Massensuszeptibilität χ_g , die als χ/ρ gegeben ist. Leider stößt man bei der Literaturrecherche, wenn man den Zahlenwert der magnetischen Suszeptibilität ermitteln will, auf all diese verschiedenen Definitionen. Für quantitative Abschätzungen muss man beim Einsetzen immer genau aufpassen. Allen Suszeptibilitäten ist jedoch gemeinsam, dass man am Vorzeichen Dia- und Paramagnetismus unterscheiden kann.

Tab. 3.1: Magnetische Suszeptibilitäten χ für ausgewählte Substanzen bei Normalbedingungen

paramagnetische Materialien	χ (10^{-6})	diamagnetische Materialien	χ (10^{-6})
Gadolinium	476000	Stickstoff	- 0,0067
Neodym	3430	Silizium	- 3,5
Palladium	800	Benzol	- 7,2
Uran	410	Wasser	- 9,0
Platin	280	Kupfer	- 9,6
Titan	180	NaCl	- 13,9
Aluminium	21	Graphit ()	- 14,2
Natrium	8,5	Blei	- 16
Sauerstoff	1,9	Saphir(Al_2O_3)	- 19
		Diamant	- 22
		Silber	- 24
		Quecksilber	- 28
		Wismut	- 170
		Graphit (\perp)	- 312

3.2 Atome im Magnetfeld

Wir wollen nun erklären, wieso manche Stoffe para- und andere diamagnetisch sind. Dazu werden wir die Atome und ihre Elektronenhüllen im Magnetfeld untersuchen. Eine erste, klassische theoretische Beschreibung mit Ableitung der magnetischen Suszeptibilität wurde schon 1905 von Paul Langevin vorgeschlagen.¹ Wir behandeln das Problem hier aber gleich quantenmechanisch. Dazu rufen wir uns zunächst die Lösung des quantenmechanischen Atommodells in Erinnerung.

3.2.1 Wiederholung: Das Atommodell in der Quantenmechanik

Für ein wasserstoffähnliches Atom mit einem Elektron und Kernladung Ze besitzt der Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}}_{\text{Coulomb-Energie}} \quad (3.1)$$

die durch Quantenzahlen n , l und m gekennzeichneten Eigenzustände

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (3.2)$$

Für gegebenes $n = 1, 2, 3, \dots$ kann l die Werte $l = 0, 1, \dots, (n-1)$ annehmen. m geht dann von $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

¹ P. Langevin, "Magnétisme et théorie des électrons", *Annales de chimie et de physique* **5**, 70-127 (1905)

Die Energie-Eigenwerte

$$E_n = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (3.3)$$

hängen aber nur von n ab und sind n^2 -fach entartet. Die Radialfunktionen $R_{nl}(r)$ fallen exponentiell ab, die Kugelfunktionen Y_l^m ergeben die Orbitale.

3.2.2 Der Hamiltonoperator eines Atoms im Magnetfeld

Darauf aufbauend wollen wir nun den Hamilton-Operator für ein Wasserstoff-ähnliches Atom mit Z Elektronen im Magnetfeld unter Vernachlässigung eines Terms für Spin-Bahn-Wechselwirkung analysieren. Dazu modifizieren wir (3.1) ein wenig und erhalten zunächst

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{[\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\frac{g\mu_B \mathbf{S}}{\hbar} \cdot \mathbf{B}}_{\text{Zeeman-Term}} + \underbrace{V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)}_{\text{Coulomb-Energie}}. \quad (3.4)$$

Nach dem vorherigen Abschnitt gehen wir davon aus, dass die Eigenzustände und Eigenwerte des Operators

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) \quad (3.5)$$

bekannt sind, also das Problem ohne Magnetfeld schon gelöst ist. Wir betrachten nun die Erweiterung des durch Gl. (3.5) beschriebenen Systems durch ein in z -Richtung angelegtes Magnetfeld $\mathbf{B} = (0/0/B)$. Bei Anwesenheit eines Magnetfelds \mathbf{B} verwendet man statt des gewöhnlichen kinetischen Impulses $m\mathbf{v}$ den generalisierten kanonischen Impuls $m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$. Der Ausdruck für die kinetische Energie lautet dabei weiterhin $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2$. Letztere Umwandlung gilt für Elektronen mit Ladung $e = -|e|$ und Masse m . Für das Vektorpotenzial \mathbf{A} verwenden wir die Coulomb-Eichung $\text{div}\mathbf{A} = 0$, weil dann \mathbf{p} und \mathbf{A} vertauschen.² Insbesondere wählen wir

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Der zweite Term im Hamilton-Operator stellt die Energie der Spins der Elektronen im Magnetfeld dar (Zeeman-Term). Nun multiplizieren wir den Term der kinetischen Energie aus, setzen \mathbf{A} ein und erhalten

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{e}{2m} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i}{2} \right)^2 + \frac{g\mu_B \mathbf{S}}{\hbar} \cdot \mathbf{B} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z). \quad (3.7)$$

Wenn wir das Spatprodukt zyklisch vertauschen und \hat{H}_0 einsetzen, erhalten wir

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m} \sum_{i=1}^Z \mathbf{B} \cdot \underbrace{(\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)}_{\mathbf{L}_i} + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 + \frac{g\mu_B \mathbf{S}}{\hbar} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.8)$$

² Dies macht einen wichtigen Unterschied zu den klassischen Funktionen aus. Zusammen mit der Existenz eines Spins, der von Anbeginn reine Quantenmechanik ist, führt genau dies dazu, dass innerhalb der quantenmechanischen Rechnung im Unterschied zur klassischen (Bohr-van Leeuwen-Theorem) eine endliche Magnetisierung folgt.

Führen wir für das erste Kreuzprodukt den Bahndrehimpuls \mathbf{L} ein und werten das zweite aus, so ergibt sich

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{\frac{2m}{\mu_B/\hbar}} \mathbf{B} \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^Z \mathbf{L}_i}_{\mathbf{L}} + \frac{g\mu_B \mathbf{S}}{\hbar} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (x_i^2 + y_i^2). \quad (3.9)$$

Nun fassen wir Spin- und Bahndrehimpuls zusammen, ersetzen außerdem unter der Annahme einer sphärischen Symmetrie $x_i^2 = y_i^2 = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle$ und erhalten

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\mu_B \frac{\mathbf{L} + g\mathbf{S}}{\hbar} \cdot \mathbf{B}}_{\hat{H}_{\text{para}}} + \underbrace{\frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle}_{\hat{H}_{\text{dia}} > 0}. \quad (3.10)$$

Nun haben wir den Hamilton-Operator handlich zerlegt in drei Terme. Der erste beschreibt das Atom ohne Magnetfeld. Der letzte ist immer positiv, sorgt also für eine Energieerhöhung und repräsentiert den durch das Feld induzierten Diamagnetismus. Im mittleren Term stecken die aufgrund von Spin- und Bahndrehimpuls(quantenzahl) vorhandenen magnetischen Momente der Elektronenhülle. Sie können (und werden) sich so zum äußeren Feld orientieren, dass das Skalarprodukt negativ wird, was zu einer Energieabsenkung führt (Paramagnetismus). Normalerweise überwiegt dieser paramagnetische Anteil. Wenn er aber verschwindet (etwa bei $\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0$), dann kann der diamagnetische Term nicht mehr vernachlässigt werden.

Aus der statistischen Mechanik kennen wir die freie Energie

$$F = E - TS = -NkT \ln Z \quad (3.11)$$

mit der Anzahl N der Atome und der Zustandssumme Z . Aus ihrem Differential

$$dF = -SdT - pdV - \mathbf{m}d\mathbf{B}, \quad (3.12)$$

folgt, dass die erste Ableitung $-\frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}}$ das magnetische Moment \mathbf{m} liefert und die zweite Ableitung die magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{B}} = \frac{\mu_0}{V} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{B}} = -\frac{\mu_0}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{B}^2}. \quad (3.13)$$

Daher müssen wir in der folgenden Störungsrechnung alle quadratischen Terme in B mitnehmen. So lautet die Energieverschiebung ΔE_n durch magnetische Effekte in Störungstheorie

$$\Delta E_n = \underbrace{\langle n | \hat{H}_{\text{para}} | n \rangle}_{\text{Langevin-Paramag.}} + \underbrace{\langle n | \hat{H}_{\text{dia}} | n \rangle}_{\text{Larmor-Diamag.}} + \underbrace{\sum_{E_n \neq E_m} \frac{|\langle m | \hat{H}_{\text{para}} | n \rangle|^2}{E_n - E_m}}_{\text{van Vleck-Paramagnetismus}} + o(B^3). \quad (3.14)$$

Damit der Ansatz der Störungstheorie gerechtfertigt ist, müssen wir uns vergewissern, dass die beteiligten Energien wesentlich kleiner sind als die Energieabstände im ungestörten Atom. Wenn zusätzlich Spin-Bahn-Kopplung vorliegt, so nehmen wir diese auch als stark an, so dass die Störung durch $H_{\text{para}} + H_{\text{dia}}$ auch gegenüber diesem Effekt klein ist. Man kann zeigen, dass für ein Magnetfeld von etwa 1 T der paramagnetische Term ungefähr 10^{-4} eV beträgt und der diamagnetische Term noch viel kleiner ist, nämlich etwa 10^{-9} eV. Dagegen beträgt der Energieabstand der ersten und zweiten Bohrschen Bahn im Wasserstoffatom etwa 10 eV. Im Ausdruck (3.14) liefert uns in erster Ordnung H_{para} den *Langevin-*

Paramagnetismus und H_{dia} den *Langevin-(Larmor-)Diamagnetismus*. Der Term zweiter Ordnung ist Grundlage für den *van Vleck-Paramagnetismus*.

In einem Atom mit abgeschlossenen Schalen heben sich die Spin- und Bahndrehimpuls Momente der Elektronen wechselseitig auf. Es gilt also $\mathbf{S} = \mathbf{L} = 0$, weshalb der paramagnetische Term im Hamilton-Operator (3.10) verschwindet. Übrig bleibt der diamagnetische Term, den wir als nächstes genauer betrachten wollen.

3.3 Atomarer Diamagnetismus

Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Materie (auch biologischer): „Widerspenstigkeit“ gegen das äußere Feld. In Wörtern wie „diametral“ steckt die griechische Bedeutung der Vorsilbe „entgegengesetzt“. Das Feld induziert magnetische Momente, die ihm entgegen gerichtet sind. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die klassische Veranschaulichung durch orbitale Bewegung und Lenzsche Regel, wie wir sie in Abschnitt 2.2 gemacht haben, am Bohr-van Leeuwen-Theorem scheitert. (Dia-)Magnetismus ist eben ein quantenmechanischer Effekt, und als solchen wollen wir ihn auch beschreiben.

3.3.1 Die Larmor-Suszeptibilität

Um die Magnetisierung zu erhalten, betrachten wir die diamagnetische Verschiebung

$$\Delta E_0^{\text{dia}} = \langle 0 | \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle | 0 \rangle = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (3.15)$$

des Grundzustandes aus (3.14). Mit der Anzahl N Atome multipliziert, liefert ΔE_0^{dia} den einzigen magnetfeldabhängigen Beitrag zur freien Energie F . Dies bedeutet für die Magnetisierung bei $T = 0$

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial B} \frac{N e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle = -\frac{N e^2 B}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (3.16)$$

Die zweite Ableitung ergibt die gesuchte sog. **Larmor-Suszeptibilität**

$$\chi_{\text{Larmor}} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{\mu_0 N e^2}{6mV} \underbrace{\sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle}_{Z_a r_a^2} \quad (3.17)$$

(manchmal auch als *diamagnetische Langevin-Suszeptibilität* bezeichnet). Die Summe wird oft ersetzt durch die Anzahl Z_a der Elektronen (die bei Ionen nicht mit der Kernladungszahl Z übereinstimmt!) multipliziert mit dem Quadrat des Ionenradius r_a . Diese Beziehung gilt auch noch ganz gut für $T > 0$, da thermisch angeregte Zustände nur langsam ins Spiel kommen. Insgesamt haben wir eine weitgehend temperaturunabhängige Suszeptibilität.

Um zu sehen, ob unsere Ableitung experimentell bestätigt wird, kann man die Suszeptibilität von einigen Atomen und Ionen gegen die Größe $Z_a r_a^2$ auftragen (Bild 3.1). Alle Messpunkte liegen in etwa auf einer Geraden, was unsere Theorie bestätigt. Die Messungen macht man an ionischen Salzen wie NaF, NaCl etc.

3.3.2 Einfluss der Struktur

Es ist klar, dass der hier berechnete Effekt des Diamagnetismus ein sehr kleiner ist. In der Tabelle 3.1 haben wir jedoch gesehen, dass Materialien wie Benzol oder Graphit noch ein bis zwei Größenordnungen „herauskitzeln“ können. Woran liegt das? Betrachten wir die Struktur von Benzol oder Naphthalin

in Bild 3.2. In den π -Bindungen der Kohlenstoffringe können sich Elektronen sehr gut bewegen. Damit entstehen im Verhältnis zu atomaren Kreisströmen Kreisbahnen mit sehr großen Durchmessern r . Nach Gleichung (3.17) führt dies sofort zu einem stärkeren Diamagnetismus.

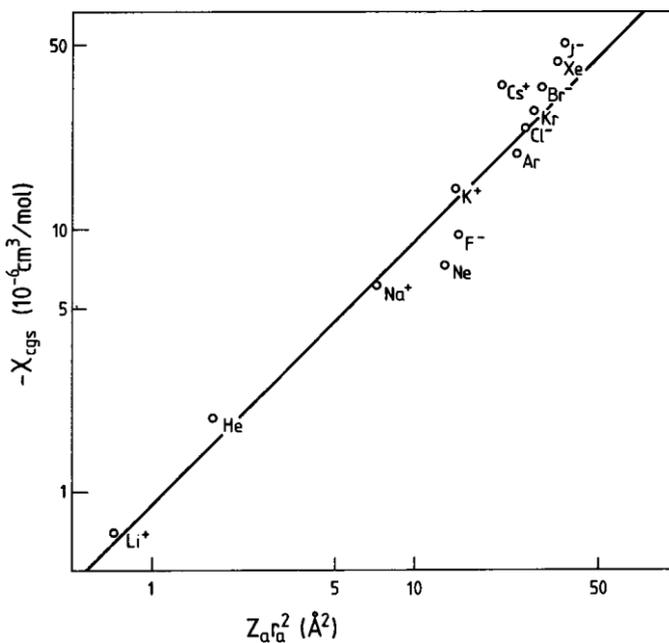


Bild 3.1: Molare diamagnetische Suszeptibilität (in cgs-Einheiten) von Atomen und Ionen mit abgeschlossener Schale als Funktion von $Z_a r_a^2$. Setzt man den Ionenradius r_a in \AA ein, so ergibt der Zahlenwert von $Z_a r_a^2$ eine Abschätzung für χ in $10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$. Wollen wir χ in SI-Einheiten umrechnen, so ist mit 4π zu multiplizieren! (aus: Ibach/Lüth, *Festkörperphysik*)

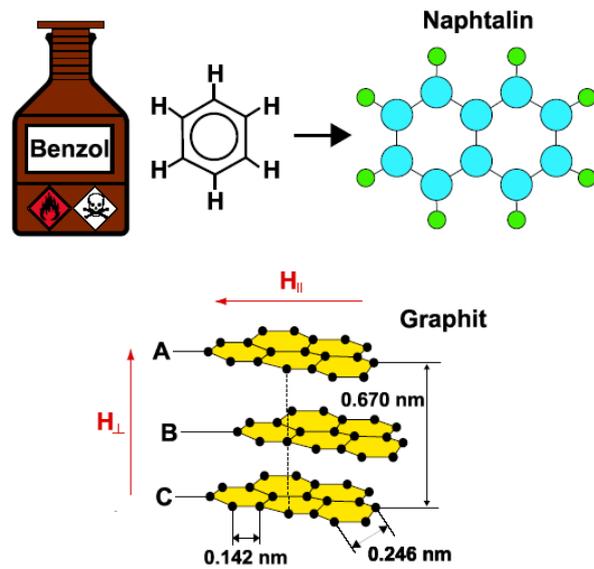


Bild 3.2: Benzol, Naphthalin und Graphit zeigen richtungsabhängig starken Diamagnetismus aufgrund der Ringstruktur

Außerdem kommt es auch auf die *Richtung* des angelegten Feldes an. Dadurch wird die Suszeptibilität anisotrop. Liegt das Feld z.B. im Graphit senkrecht zu den Kohlenstoffebenen an, können große Ströme fließen und der Diamagnetismus ist stark ($-2,6 \cdot 10^{-4}$). Liegt das Feld jedoch parallel an, landet man wieder bei der für den Diamagnetismus üblichen Größenordnung ($-3,8 \cdot 10^{-6}$). (Übrigens: Weil man in Graphit die Ebenen leicht gegeneinander bewegen kann, ist es ein gutes Schmiermittel.)

3.4 Atomarer Paramagnetismus

Nun betrachten wir Festkörper, in denen die Atome nicht-abgeschlossene Schalen aufweisen. Dann gibt es auf den Atomen lokalisierte, nicht-wechselwirkende Momente, die durch das angelegte Magnetfeld parallel zum Feld ausgerichtet werden, was zu einer Energieabsenkung führt. Wir erwarten qualitativ, dass die (paramagnetische) Suszeptibilität χ mit wachsendem Magnetfeld größer und mit wachsender Temperatur kleiner wird, also $\chi(B,T) = f(B/T)$ mit einer monoton wachsenden Funktion f .

3.4.1 Brillouin-Funktion und Langevinscher Paramagnetismus

Das magnetische Gesamtmoment \mathbf{J} der Elektronenhülle setzt sich aus dem orbitalen Drehimpuls \mathbf{L} und dem Spin \mathbf{S} zusammen. Sämtliche Drehimpulse haben die Einheit \hbar . Später werden wir genauer die Art und Weise untersuchen, in der \mathbf{L} und \mathbf{S} koppeln. Für eine erste Betrachtung ersetzen wir im Hamiltonoperator (3.10) $\frac{\mathbf{L}+g\mathbf{S}}{\hbar} \equiv \frac{g\mathbf{J}}{\hbar}$, wobei wir im Folgenden auf den Nenner \hbar auf der rechten Seite verzichten wollen ($\hbar = 1$).

Für den Landéschen g -Faktor soll gelten

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (3.18)$$

(Diesen Faktor kann man in der sogenannten Russel-Saunders-Kopplung, in der L , S und J alle mit dem Hamiltonoperator vertauschen, unter Zuhilfenahme des Wigner-Eckart-Theorems berechnen.) Der paramagnetische Term schreibt sich nun wie folgt

$$\hat{H}_{para} = \mu_B g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.19)$$

Im allgemeinen Fall kann \mathbf{J} beliebige halb- oder ganzzahlige Werte annehmen. Die z -Komponente J_z hat $J(J+1)$ verschiedene Einstellmöglichkeiten, die durch die *magnetische Quantenzahl*

$$m_J = -J, -J+1, \dots, +J \quad (3.20)$$

charakterisiert werden (Bild 3.3). Die Zustandssumme Z eines solchen Systems ist dann eine Summe über alle möglichen Zustände

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J \exp\left(-m_J \frac{g_J \mu_B B}{kT}\right) \quad (3.21)$$

Mit der wichtigen Abkürzung

$$y \equiv \frac{g_J \mu_B B}{kT} \cdot J \quad (3.22)$$

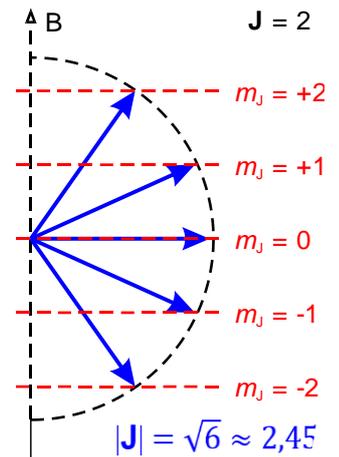


Bild 3.3: Gesamtdrehimpuls mit Länge $|\mathbf{J}|$ und z -Komponente m_J für $J = 2$.

kann man die Zustandssumme mit Hilfe der Hyperbelsinus-Funktion ausdrücken, wenn man sie als geometrische Summe mit Anfangsterm $\exp(-y)$ und Multiplikator $\exp(y/J)$ umformt.

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J \exp\left(-\frac{m_J y}{J}\right) = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J} y\right)}{\sinh\frac{y}{2J}} \quad (3.23)$$

Mit Hilfe der freien Energie (3.11) finden wir für die Magnetisierung M

$$\begin{aligned} M &= -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial B} = \\ &= \frac{NkT}{V} \frac{\sinh\frac{y}{2J}}{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J} y\right)} \cdot \frac{\frac{2J+1}{2J} \cosh\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) \sinh\frac{y}{2J} - \frac{1}{2J} \sinh\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) \cosh\frac{y}{2J}}{\sinh^2\frac{y}{2J}} \cdot \frac{g_J \mu_B J}{kT} = \\ &= \underbrace{\frac{N}{V} g_J \mu_B J}_{M_s} \cdot \underbrace{\left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \right\}}_{\equiv B_J(y)} \end{aligned}$$

Mit den Definitionen der **Sättigungsmagnetisierung**

$$M_s = \frac{N}{V} g_J \mu_B J \quad (3.24)$$

und der **Brillouin-Funktion**

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (3.25)$$

ergibt sich für die Magnetisierung der sehr einfache Zusammenhang

$$M = M_s \cdot B_J(y) . \quad (3.26)$$

Aufgrund der Grenzwerte $B_J(0) = 0$ und $B_J(\infty) = 1$ erhalten wir für kleine Magnetfelder oder große Temperaturen $M = 0$, für kleine Temperaturen oder große Felder dagegen $M = M_s$ (daher auch der Begriff *Sättigungsmagnetisierung*).

Für die Brillouin-Funktion betrachten wir zum Abschluss noch die Grenzfälle $\mathbf{J} = \frac{1}{2}$ und $\mathbf{J} \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} B_{1/2}(y) &= 2 \coth(2y) - \coth y = \frac{1 + \coth^2 y}{\coth y} - \coth y = \tanh y \\ B_\infty(y) &= \coth y - \frac{1}{2J} \frac{2J}{y} = \coth y - \frac{1}{y} \equiv L(y) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Man nennt $L(y)$ auch die **Langevin-Funktion**, die Langevin bei seiner klassischen Betrachtung der Magnetisierung erhalten hatte. Diese klassische Lösung ist als Grenzfall $\mathbf{J} \rightarrow \infty$ in unserer Lösung enthalten. Allerdings ist unsere quantenmechanische Definition (3.22) des Arguments y für $\mathbf{J} \rightarrow \infty$ nicht mehr sinnvoll. Stattdessen muss $g_J \mu_B J$ durch einen sogenannten **Makrospin** μ ersetzt werden, so dass $y = \frac{\mu B}{kT}$ gilt. Dieser Makrospin kann mehrere Tausend μ_B betragen. Die Langevin-Funktion beschreibt nicht das Verhalten *einzelner* unabhängiger Atome im Magnetfeld, sondern das Verhalten *größerer* magnetischer Partikel. Im Allgemeinen handelt es sich um ferromagnetische Nanopartikel, deren Größe unter dem sog. superparamagnetischen Limes liegt. Dann reicht ihre magnetische Anisotropieenergie, die wir später noch behandeln werden, nicht mehr aus, um eine stabile Magnetisierungsrichtung zu gewährleisten, so dass sich die Nanopartikel wie Paramagnete mit sehr großem magnetischem Moment verhalten. Man nennt dieses Phänomen **Superparamagnetismus**. Ein Beispiel dafür sind ferromagnetische Ausscheidungen in einem sonst diamagnetischen Material, etwa metallische Cobalt-Cluster in ZnO, was wir in Abschnitt 3.5.5 behandeln.

Doch zurück zur Brillouin-Funktion für magnetische Momente, die sich quantenmechanisch verhalten. Die Funktion ist in Bild 3.4 für verschiedene Quantenzahlen J als Funktion des Arguments y gezeigt. Wir wollen abschätzen, in welchem Bereich wir uns experimentell meistens befinden werden. Für $J = \frac{1}{2}$, $g = 2$, 1 T und 300 K ergibt sich $y \approx \frac{50 \mu\text{eV}}{25 \text{meV}} = 2 \cdot 10^{-3} \ll 1$. Man braucht also sehr hohe Felder und/oder sehr niedrige Temperaturen, um den Sättigungsbereich der Brillouin-Funktion zu erreichen.

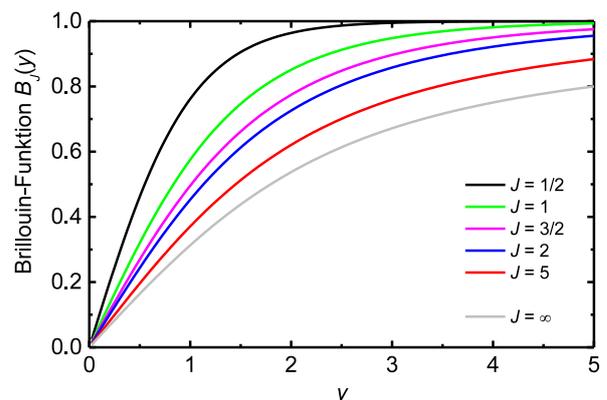


Bild 3.4: Die Brillouin-Funktion $B_J(y)$ für verschiedene Quantenzahlen J

Um uns das klar zu machen, plotten wir die Brillouin-Funktion nochmals für den im Experiment relevanten Fall, nämlich als Funktion der magnetischen Flussdichte B bis 10 T. Für zunehmende Temperaturen wird die Brillouin-Funktion immer flacher und geht nicht mehr in Sättigung (Bild 3.5). Bereits bei 30 K ist ihr Verlauf nicht mehr von dem einer Geraden zu unterscheiden. Für zunehmende Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J dagegen wird die Brillouin-Funktion immer steiler und geht früher in Sättigung (Bild 3.6).

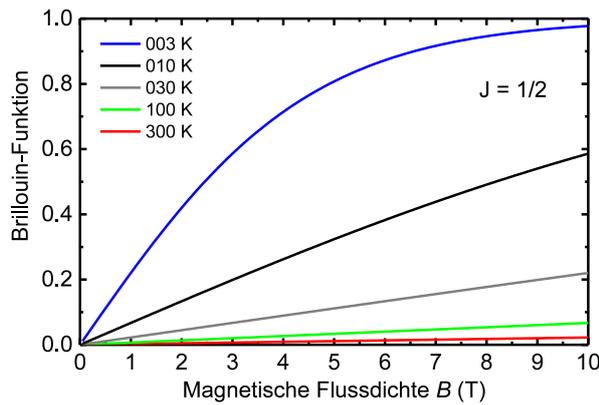


Bild 3.5: Die Brillouin-Funktion als Funktion der magnetischen Flussdichte für verschiedene Temperaturen und der Quantenzahl $J = 1/2$

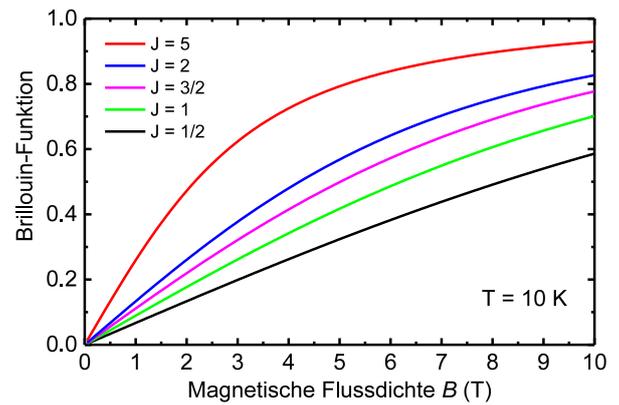


Bild 3.6: Die Brillouin-Funktion als Funktion der magnetischen Flussdichte für verschiedene Quantenzahlen J bei einer Temperatur von 10 K

Als erstes Beispiel für den Paramagnetismus lokalisierter magnetischer Momente wollen wir mit Mn dotiertes GaAs betrachten. Dieses Material gehört zur Klasse der sog. *verdünnten magnetischen Halbleiter* (*dilute magnetic semiconductors*, kurz: *DMS*), die großes Interesse erregen, weil erwartet wird, dass sie die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern mit den magnetischen Eigenschaften von Ferromagneten verbinden können. Bild 3.7 zeigt das magnetische Moment von GaAs, das mit 3,7% Mn dotiert wurde, als Funktion des Magnetfeldes (gelbe Punkte). Die Dotieratome werden als Mn^{2+} -Ionen mit der Elektronenkonfiguration $3d^5$ in GaAs eingebaut. Wie wir im nächsten Abschnitt über die Hund'schen Regeln sehen werden, bedeutet dies $S = 5/2$ und $L = 0$, woraus $J = 5/2$ und $g_J = 2$ folgt. In der Tat stimmt die Brillouin-Funktion für diese Werte sehr gut mit den Messdaten überein (rote Linie).

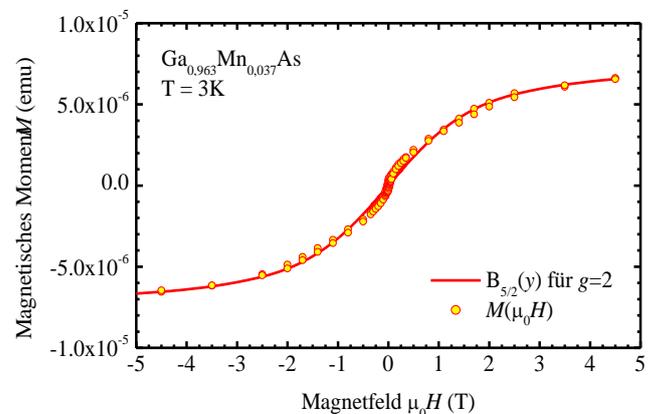


Bild 3.7: Magnetisches Moment eines dünnen Films des magnetisch dotierten Halbleiters GaMnAs. Die Messdaten (Symbole) werden gut durch eine Brillouin-Funktion mit $J = 5/2$ und $g_J = 2$ beschrieben (Linie).³

3.4.2 Das Curie-Gesetz

Für kleine Argumente kann man nun die Reihenentwicklung $\cot y = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} + O(y^3)$ benutzen, um zu der Näherung

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3) \quad (3.28)$$

zu gelangen. Damit können wir nun die Suszeptibilität

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \underbrace{\frac{\mu_0 N}{3Vk} (g_J \mu_B)^2 J(J+1)}_{\equiv C} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.29)$$

³ S.T.B. Goennenwein *et al.*, "Hydrogen Control of Ferromagnetism in a Dilute Magnetic Semiconductor", [Phys. Rev. Lett. 92, 227202 \(2004\)](#)

berechnen. Wir erhalten das berühmte **Curie-Gesetz**

$$\chi_{\text{Langevin}} = \frac{C}{T} \quad (3.30)$$

mit der **Curie-Konstanten**

$$C = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3k} \quad (3.31)$$

und der **effektiven Magnetonzahl**

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (3.32)$$

Dieses Ergebnis entspricht wieder dem der klassischen Langevinschen Herleitung ($J \rightarrow \infty$) für magnetische Momente der Größe μ , wenn man $\mu_{\text{eff}} = \mu$ setzt.

3.4.3 Adiabatische Entmagnetisierung

Durch die adiabatische Entmagnetisierung eines paramagnetischen Systems tritt ein Kühleffekt ein. Dies liegt an der besonderen Abhängigkeit der Entropie des Systems von Temperatur und Magnetfeld. Mit dieser Kühlmethode gelangt man routinemäßig in den Millikelvinbereich.

Wir erinnern uns an das Differential $dF = -SdT - pdV - mdB$ der freien Energie. Für die Entropie S folgt daraus als

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z = Nk \left\{ \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial T} \right\}. \quad (3.33)$$

Nach Einsetzen der Variablen erhalten wir den etwas unübersichtlichen Ausdruck

$$S = Nk \cdot \left\{ \ln Z + \frac{T \sinh \frac{y}{2J} \cdot \frac{2J+1}{2J} \cosh \left(\frac{2J+1}{2J} y \right) \sinh \frac{y}{2J} - \frac{1}{2J} \sinh \left(\frac{2J+1}{2J} y \right) \cosh \frac{y}{2J} \cdot \frac{g_J \mu_B B J}{-kT^2} \right\} =$$

$$= Nk \cdot \left\{ \ln \frac{\sinh \left(\frac{2J+1}{2J} y \right)}{\sinh \frac{y}{2J}} - \underbrace{\frac{y}{g_J \frac{\mu_B B}{kT} J}}_{B_J(y)} \right\}$$

Für ein $J = 1/2$ -System vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$S = Nk (\ln 2 + \ln \cosh y - y \tanh y). \quad (3.34)$$

Dieser Verlauf der Entropie ist in Bild 3.8 für verschiedene Magnetfelder gezeigt. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass die Entropie S nur eine Funktion von y ist, wobei nach (3.22) $y \propto B/T$ gilt. Daraus folgt für adiabatische Prozesse:

$$S = \text{konstant} \Rightarrow \frac{B}{T} = \text{konstant}. \quad (3.35)$$

Die adiabatische Entmagnetisierung verläuft in zwei Schritten. Nach Vorkühlung mit flüssigem Helium⁴ beginnt man mit der isothermen Magnetisierung eines paramagnetischen Salzes. Dabei legt man, während das Salz an das Heliumbad gekoppelt ist (meistens im kalten Heliumgas, Austauschgas), also die

⁴ Helium (⁴He) hat eine Siedetemperatur von 4,2 K bei Normaldruck.

Temperatur gleich bleibt, ein Magnetfeld B an. Dabei wird die Ordnung der Spins zunehmen und die Entropie des Salzes sinken (1). Die frei werdende Energie nimmt das Heliumbad auf. Nun koppelt man das System durch Abpumpen des Gases thermisch vom Heliumbad ab. Anschließend fährt man das Magnetfeld adiabatisch auf Null zurück, wobei die Entropie des Gesamtsystems konstant bleibt (2). Nach (3.35) muss dabei die Temperatur abnehmen.

Wie tief kommt man mit dieser Kühlmethode? Könnte man die Zustände $B = \infty$ und $B = 0$ erreichen, so käme man beliebig nahe an den Nullpunkt heran. Doch in Wirklichkeit können nie alle magnetischen Momente vollständig ausgerichtet werden und es bleiben immer Restfelder in den paramagnetischen Salzen. Dadurch ist die erreichbare Temperatur auf einige Millikelvin begrenzt. Verwendete paramagnetische Salze sind $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$ und FAA (ferric ammonium alum, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). Diese Substanzen müssen vor Kristallfeldern geschützte und weit voneinander entfernte magnetische Ionen besitzen, um die magnetischen Wechselwirkungen klein zu halten. Weit tiefere Temperaturen unterhalb von $10 \mu\text{K}$ kann man mit der Methode der adiabatischen **Kernentmagnetisierung** erzielen. Der Grund ist das im Vergleich zum Bohrschen Magneton μ_B wesentlich kleinere Kernmagneton μ_K , siehe später in Abschnitt 3.6.

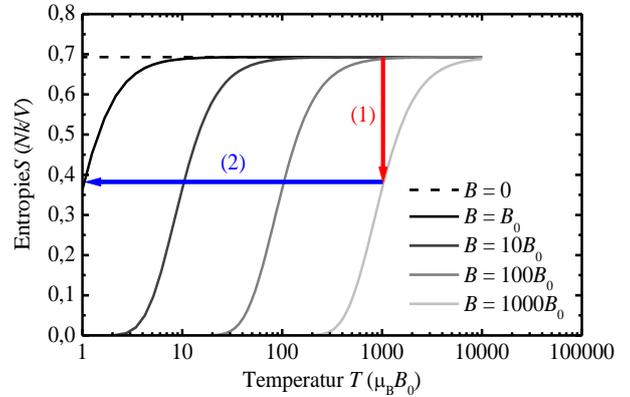


Bild 3.8: Prinzip der adiabatischen Entmagnetisierung. Die Kurven sind für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System berechnet. Aufgrund inneratomarer Felder ist der Zustand $B = 0$ (gestrichelt) nicht erreichbar. Für Details siehe Text.

3.4.4 Van Vleck-Paramagnetismus

Wenn $\mathbf{J} = 0$ vorliegt, so erwartet man natürlich keinen Paramagnetismus im Grundzustand. Natürlich? Man kann in der Tat auch bei $\mathbf{J} = 0$ Paramagnetismus erhalten: Dies ist der *van Vleck*-Paramagnetismus. Wir hatten bei der Herleitung des Hamilton-Operators (3.14) in der Störungstheorie alle Terme mitgenommen, die *quadratisch* in \mathbf{B} sind. Wir schauen uns den bisher nicht behandelten 2. Term nun genauer an. Er lautet

$$\Delta E_n^{\text{van Vleck}} = \sum_{E_n \neq E_m} \frac{|\langle m | \hat{H}_{\text{para}} | n \rangle|^2}{E_n - E_m}. \quad (3.36)$$

Wenn wir davon ausgehen, dass nur die Störungen des *Grundzustands* relevant sind, was bei tiefen Temperaturen sicherlich der Fall ist, erhält man

$$\Delta E_0^{\text{van Vleck}} = - \sum_{m=1,2,\dots} \frac{|\langle m | \mu_B (L_z + gS_z) B_z | 0 \rangle|^2}{E_m - E_0}. \quad (3.37)$$

Die Suszeptibilität erhält man wieder durch die zweite Ableitung der freien Energie nach dem äußeren Feld. Der van Vleck-Beitrag ergibt sich dabei durch die zweite Ableitung der Energieänderung durch die entsprechende Störung, also $\chi = -\mu_0 \frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial B^2}$.

Wir erhalten

$$\chi^{\text{van Vleck}} = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 N}{V} \sum_{m=1,2,\dots} \frac{|\langle m | L_z + gS_z | 0 \rangle|^2}{E_m - E_0} > 0 \quad (3.38)$$

für die **van Vleck-Suszeptibilität**. Dieser Term ist wegen $E_m > E_0$ positiv, führt daher zu Paramagnetismus, und ist außerdem temperaturunabhängig.

Der van Vleck-Paramagnetismus ist *sehr klein*. Für einen Energieabstand im Bereich von 1 eV erhält man $\chi^{\text{van Vleck}} \approx 10^{-4}$. Der letztendliche Grund für den van Vleck-Paramagnetismus ist, dass das äußere Feld auf die Wellenfunktion einwirkt und Übergänge zu angeregten Zuständen induziert. Dies ist etwas unanschaulich. Wir werden es vielleicht besser verstehen, wenn wir im nächsten Abschnitt die Feinstruktur diskutieren, innerhalb der durch den Operator B_z Übergänge angeregt werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, einen Grundzustand mit $\mathbf{J} = 0$ zu realisieren.

- In einer *abgeschlossenen* Schale gilt $\mathbf{S} = \mathbf{L} = \mathbf{J} = 0$. Hier verschwindet auch der van Vleck-Paramagnetismus, denn $\hat{L}_z|n\rangle = \hat{S}_z|n\rangle = 0$.
- In einer *fast halb gefüllten* Schale gilt $\mathbf{L} = \mathbf{S}$, $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}| = 0$, d.h. es tritt van Vleck-Paramagnetismus auf, obwohl kein permanentes magnetisches Moment wegen $\mathbf{J} = 0$ vorhanden ist. Die Werte von \mathbf{L} , \mathbf{S} , \mathbf{J} werden wir im Folgenden mit den Hundschen Regeln verstehen können. Ein Beispiel ist Eu_2O_3 , wo das Eu^{3+} sechs 4f-Elektronen besitzt, also gerade eines weniger als die halbgefüllte äußere 4f-Schale hätte, siehe auch Abschnitt 3.5.5.

3.5 Der elektronische Grundzustand von Atomen und Ionen

Bahndrehimpuls \mathbf{L} und Spin \mathbf{S} eines Ions mit nicht gefüllter Schale können sich auf verschiedene Arten zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} zusammensetzen. Dies liegt daran, dass \mathbf{L} und \mathbf{S} Vektorgößen sind, die beide der quantenmechanischen Unschärferelation unterliegen. Das macht die Addition schwierig (Bild 3.9). Gute Quantenzahlen sind L^2 , L_z , S^2 und S_z . L_z kann die Werte $m_L = -L, -L+1, \dots, +L$ annehmen und S_z die Werte $m_S = -S, -S+1, \dots, +S$. Wir erläutern dies zunächst an einem Beispiel, betrachten anschließend die sog. *Feinstruktur* allgemeiner und stellen schließlich die *Hundschen Regeln* für den Aufbau der Elektronenhülle zusammen.

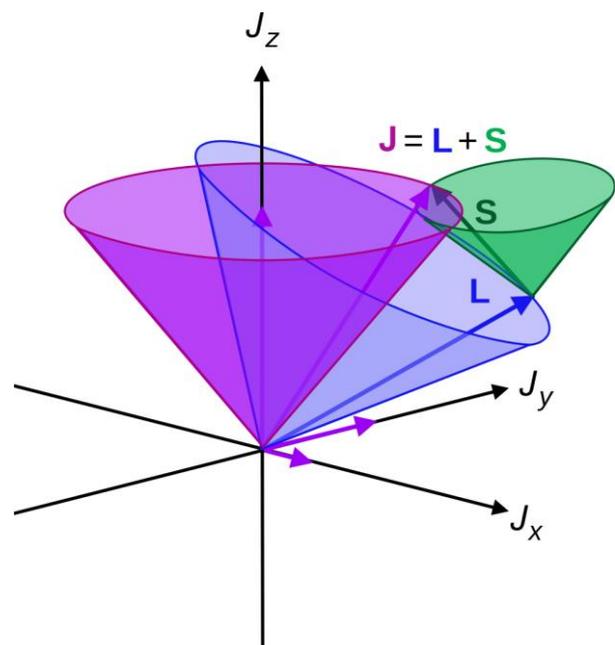


Bild 3.9: Veranschaulichung der Vektoraddition von Bahndrehimpuls \mathbf{L} (blau) und Spin \mathbf{S} (grün) zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} (violett).

aus: Wikipedia

3.5.1 Der Gesamtdrehimpuls

Um uns das Term-Schema zu veranschaulichen, betrachten wir ein Beispielsystem mit $L = 3$ und $S = 3/2$ (Bild 3.10). Die 28 schwarzen Punkte stellen die möglichen $(2L+1)(2S+1) = 28$ Kombinationen der unabhängigen (magnetischen) Quantenzahlen m_L und m_S dar. Gemäß $m_L + m_S = m_J$ gewinnt man daraus die neue magnetische Quantenzahl m_J (28 violette Punkte). Zu diesen m_J gehören J -Werte zwischen $3/2$ und $9/2$, also zu $|L-S|$ und $L+S$, die jeweils $2J + 1$ -fach entartet sind. Insgesamt bleibt die Anzahl 28 der Zustände natürlich erhalten, und es gilt

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1).$$

Falls L und S nicht miteinander wechselwirken und kein externes Magnetfeld anliegt, werden alle diese "neuen" 28 Zustände dieselbe Energie besitzen, unabhängig von J . In Wirklichkeit besteht jedoch eine Wechselwirkung zwischen L und S aus relativistischen Gründen.⁵ Deswegen müssen wir ermitteln, welche Kombination die niedrigste Energie besitzt, d.h. welches J den Grundzustand beschreibt.

3.5.2 Feinstruktur

Man kann das Elektron als um den Kern kreisend auffassen, beschrieben durch seinen Bahndrehimpuls L . Man kann aber auch den Kern als um das Elektron kreisend betrachten, ebenfalls beschrieben durch L . Die Relativitätstheorie sagt uns, dass keine dieser beiden Betrachtungsweisen Vorrang hat oder gar „richtig“ wäre. Im Ruhesystem des Elektrons erzeugt der Kern daher ein magnetisches Moment am Ort des Elektrons, das zu seinem Bahndrehimpuls L proportional ist und das mit dessen Spin S wechselwirkt. Diese Spin-Bahn-Wechselwirkung wird im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik durch einen eigenen Term in der Schrödinger-Gleichung ausgedrückt, der das Skalarprodukt von Bahndrehimpuls und Spin des Teilchens enthält und zur sogenannten **Feinstruktur**-Aufspaltung der elektronischen Energieniveaus führt. In der relativistischen Quantenmechanik ergibt sich aus der Dirac-Gleichung ein entsprechender Energiebeitrag automatisch. Diese Spin-Bahn-Wechselwirkung ist nicht zu verwechseln mit der Wechselwirkung von Elektronen- und Kernspin, die zur Hyperfeinstruktur-Aufspaltung führt und später in Abschnitt 3.6.1 angesprochen wird.

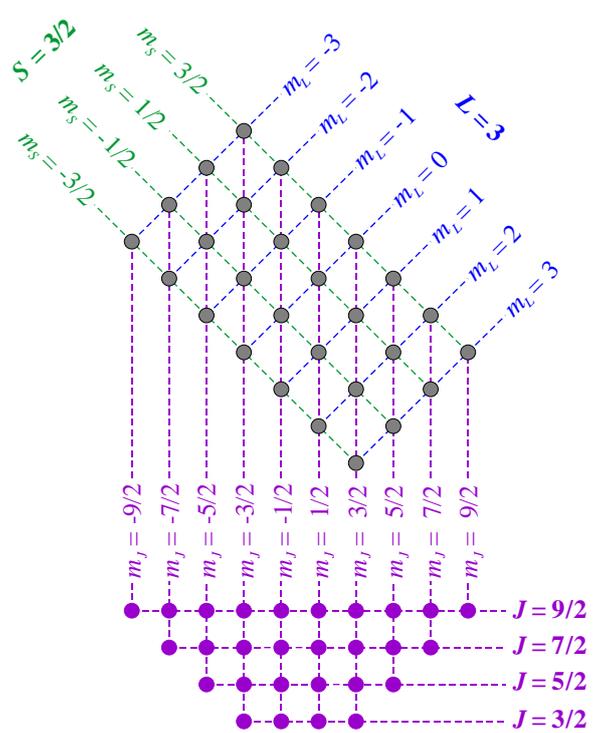


Bild 3.10: Die möglichen Kombinationen von $L = 3$ und $S = 3/2$ (blau/grün/schwarz) führen zu $J = 3/2, 5/2, 7/2$ oder $9/2$ (violett).

Wir führen die Rechnung nicht durch, sondern akzeptieren als Ergebnis die Form der Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\hat{H}_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{3.39}$$

wobei λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist, welche die Stärke der Wechselwirkung beschreibt. λ ist proportional zur Kernladungszahl Z^4 , so dass dieser Term für schwere Kerne überwiegen wird.⁶ Für ein einzelnes Elektron im Zentralfeld des Kerns gilt $\lambda = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 a_B^3 n^3 (L+1)(L+\frac{1}{2})L}$. Bis $Z \approx 50$ kann man den Term als klein auffassen. Wenn wir also einen Zustand mit Quantenzahlen L und S haben, so ist dieser energetisch aufgespalten in Zustände mit verschiedenen J .

Gute Quantenzahlen sind L^2 , S^2 und J^2 und es gilt

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \tag{3.40}$$

⁵ Dass relativistische Effekte ins Spiel kommen, kann man an einer Abschätzung der Geschwindigkeit sehen: Der Drehimpuls $L = \hbar$ entsteht durch ein Elektron, das mit Radius $r = a_0/Z$ um den Kern kreist. Wegen $L = mrv$ ergibt sich $v = \hbar Z/a_0 m = Ze^2/\hbar$. Für v/c erhält man $Ze^2/\hbar c = Z\alpha$ mit der Feinstrukturkonstanten α .

⁶ Wenn die Spin-Bahn-Kopplung überwiegt, kommt man in den Bereich der **J-J**-Kopplung, wo die Elektronen einzeln \mathbf{J} bilden und erst dann koppeln. λ ist dann proportional zu Z^2 . Beispiel: Unterschied zwischen C mit $2p^2$ und Pb mit $6p^2$.

Somit gilt $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$ und wir erhalten sofort die erwartete Energie für die Spin-Bahn-Kopplung

$$\langle \hat{H}_{\text{LS}} \rangle = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (3.41)$$

Diese schwache Wechselwirkung bedeutet, dass die Zustände mit exakt definiertem \mathbf{L} und \mathbf{S} gestört werden. Dadurch gilt keine Drehimpulserhaltung mehr in \mathbf{L} und \mathbf{S} , erhalten es bleibt nur der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} erhalten.

Um uns in dem Gewirr der vielen Aufspaltungen zurecht zu finden, erinnern wir uns zunächst an die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators $\hat{H}_{B=0}$ aus der Quantenmechanik-Vorlesung und die Regeln zur Addition von Drehimpulsen. Dabei vertauscht $\hat{H}_{B=0}$ mit \mathbf{L}^2 , L_z , \mathbf{S}^2 und S_z . Dies deshalb, weil quantenmechanisch nicht alle Komponenten des Drehimpulses gleichzeitig scharf gemessen werden können. Man kann nur eine beliebige Komponente und den Betrag gleichzeitig messen. Wir hatten dafür die z -Komponente gewählt. Dabei gilt

$$\mathbf{L}^2 = L(L+1); \quad L_z = -L, -L+1, \dots, +L \quad (3.42)$$

und
$$\mathbf{S}^2 = S(S+1); \quad S_z = -S, -S+1, \dots, +S \quad (3.43)$$

Wenn man nun die Spin-Bahn-Wechselwirkung einschaltet, vertauscht $\hat{H}_{B=0}$ nur noch mit dem Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Damit wird die Entartung des $(2L+1)(2S+1)$ -fachen Multipletts aufgehoben:

$$\mathbf{J}^2 = J(J+1); \quad J_z = |L-S|, \dots, L+S. \quad (3.44)$$

Diese Zustände sind nun wieder $(2J+1)$ -fach entartet, werden also im Magnetfeld nach m_J aufspalten. Die energetische Aufspaltung zweier benachbarter Zustände $E(J)$ und $E(J-1)$ ist proportional zu J und beträgt gerade

$$E(J) - E(J-1) = \lambda J. \quad (3.45)$$

3.5.3 Die Hundschen Regeln

Die Hundschen Regeln betreffen den *Grundzustand*. Über den Magnetismus *angeregter Zustände* sagen sie nichts aus. Es wird außerdem angenommen, dass nur *eine* Unterschale nicht vollständig gefüllt ist.⁷ Die drei Regeln müssen in ihrer Reihenfolge abgearbeitet werden.

1. Die Elektronen werden so in eine Schale gefüllt, dass der **Spin S der Elektronenhülle maximal** wird. Warum? Die Elektronen „möchten“ in verschiedene Orbitalzustände mit unterschiedlichem m_L eingebaut werden, damit sie im Mittel weiter voneinander entfernt sind und ihre Coulomb-Abstoßung erniedrigt ist. Diese orbitalen Zustände haben alle gleiche kinetische Energie und stehen orthogonal aufeinander. Da Elektronen mit parallelem Spin nicht in denselben orbitalen Zustand gefüllt werden können (Pauli-Verbot), begünstigt ihre parallele Spin-Ausrichtung die Befolgung dieses Wunsches. Anders gesagt: Durch eine parallele Spin-Ausrichtung gelangen die Elektronen *automatisch* in unterschiedliche Orbitalzustände, ohne dass die Coulomb-Abstoßung „eingreifen“ müsste. Dieses Phänomen werden wir später noch als *Austauschloch-Effekt* kennen lernen. Die erste Regel beruht also auf der Austauschwechselwirkung, ihre Energieskala ist die *Hundsche Kopplungsenergie* J_H und sehr hoch (≈ 1 eV).

⁷ Dies ist nicht der Fall für Ce (Elektronenkonfiguration: $4f^2 5d^1 6s^1$, also *zwei* nicht gefüllte Unterschalen), dem einzigen Atom, bei dem die erste Hundsche Regel nicht gilt.

- Nun werden die orbitalen Zustände so gewählt, dass auch der **Bahndrehimpuls L der Elektronenhülle maximal** wird. Auch diese Regel kann man durch Erniedrigung der Coulomb-Energie anschaulich machen. Elektronen mit „ähnlichem“ L haben gleiche Drehrichtung und können es besser vermeiden, „sich zu begegnen“. (Dieses Argument sollte jedoch nicht zu ernst genommen werden.) Hier ist die Energieskala etwas niedriger (100...300 meV).
- Nun müssen wir noch J bestimmen. **Für weniger als halb gefüllte Schalen wird $J = |L - S|$, für mehr als halb gefüllte Schalen gilt $J = L + S$.** Der Grund für dieses Verhalten ist die Spin-Bahn-Kopplung, die Energie im Ausdruck (3.39) bzw. (3.41) wird minimiert. Diese dritte Hundsche Regel ist ein relativistischer Effekt. Hier ist die Energieskala am schwächsten (1...10 meV), weshalb die Regel auch am ehesten verletzt wird.

Hier eine kurze Übersicht der Energieskalen:

Hund1	>	Hund2	>	Hund3
$J_H \approx 1 \text{ eV}$	>	100...300 meV	>	1...10 meV (Spin - Bahn - Kopplung)

Zur Notation des **Termschemas**: Man schreibt $^{2S+1}L_J$. L wird normalerweise als Buchstabe geschrieben gemäß Tab. 3.2. Betrachten wir als Beispiel Natrium (Bild 3.11): Das Atom hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}]3s^1$, besitzt also in der äußersten Schale ($N = 3$) nur ein einziges Elektron. Im Grundzustand besetzt dieses Elektron ein Orbital mit Drehimpulsquantenzahl $L = 0$, also eben genau das $3s$ -Orbital. Das Termschema lautet dann $^2S_{1/2}$. Im ersten angeregten Zustand würde es ein Orbital mit $L = 1$ besetzen, das $3p$ -Orbital. Dieses ist auf Grund der Feinstruktur in $J = L - S = 1/2$ und $J = L + S = 3/2$ aufgespalten. Die zugehörigen Termschemata lauten $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$. Im Magnetfeld spalten diese Niveaus weiter auf nach der magnetischen Gesamtdrehimpulsquantenzahl in $m_J = -1/2, +1/2$ für $^2P_{1/2}$ bzw. in $m_J = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ für $^2P_{3/2}$.

Tab. 3.2: Nomenklatur für die Drehimpulsquantenzahl L

$L =$	0	1	2	3	4	5	6	...
	S	P	D	F	G	H	I	...

Kann man die Hundschen Regeln auch auf Moleküle ausdehnen? Man kann ja auch im Molekülorbitalschema unvollständige Schalen und Austauschlocheffekte annehmen. Im Allgemeinen spielen jedoch in Molekülen zusätzliche Effekte eine Rolle, welche die Hundschen Regeln „überlagern“. Man kann sich allerdings zum Beispiel den Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls erklären. Sauerstoff besitzt acht Elektronen in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Die $1s$ -Schale betrachten wir hier nicht. Dann werden sich bindende und antibindende Molekülorbitale bilden. Das p -Orbital in Richtung der Molekülachse wird dabei ausgezeichnet sein. Es bildet eine σ - $2p$ -Bindung. Die anderen beiden p -Orbitale bilden $\pi_x \pi_y$ - $2p$ -Orbitale mit ihren jeweiligen antibindenden Äquivalenten. Für $\pi_x^* \pi_y^*$ - $2p$ stehen zwei Elektronen für vier Plätze zur Verfügung. Diese ordnen sich gemäß der ersten Hundschen Regel ferromagnetisch: $S = 1$, Spintriplett. Daher erklärt sich der (übrigens sehr starke) Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls. Schön sehen kann man diesen Paramagnetismus am flüssigen Sauerstoff, wie er jedes Jahr wieder zum Tag der offenen Tür am Walther-Meißner-Institut vorgeführt wird. Festes O_2 ist übrigens ein Antiferromagnet mit komplizierter Struktur. Die in Chemiebüchern gezeigten einfachen Bindungsschemata, in denen alle Orbitale abgesättigt erscheinen, sind falsch (etwa $\langle \text{O}=\overset{\sigma}{\underset{\pi}{\text{O}}} \rangle$).

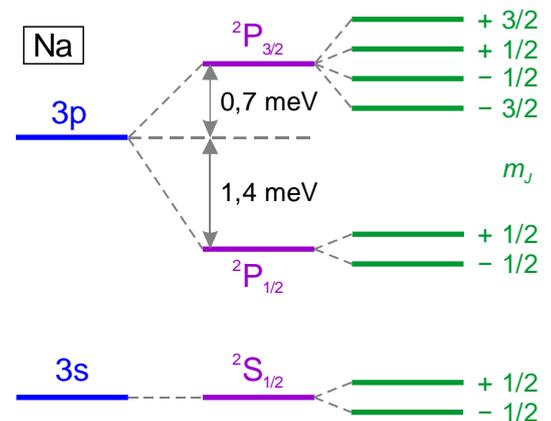


Bild 3.11: Feinstruktur (violett) und Zeeman-Aufspaltung (grün) von Na. Für Details siehe Text.

Sauerstoff besitzt acht Elektronen in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Die $1s$ -Schale betrachten wir hier nicht. Dann werden sich bindende und antibindende Molekülorbitale bilden. Das p -Orbital in Richtung der Molekülachse wird dabei ausgezeichnet sein. Es bildet eine σ - $2p$ -Bindung. Die anderen beiden p -Orbitale bilden $\pi_x \pi_y$ - $2p$ -Orbitale mit ihren jeweiligen antibindenden Äquivalenten. Für $\pi_x^* \pi_y^*$ - $2p$ stehen zwei Elektronen für vier Plätze zur Verfügung. Diese ordnen sich gemäß der ersten Hundschen Regel ferromagnetisch: $S = 1$, Spintriplett. Daher erklärt sich der (übrigens sehr starke) Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls. Schön sehen kann man diesen Paramagnetismus am flüssigen Sauerstoff, wie er jedes Jahr wieder zum Tag der offenen Tür am Walther-Meißner-Institut vorgeführt wird. Festes O_2 ist übrigens ein Antiferromagnet mit komplizierter Struktur. Die in Chemiebüchern gezeigten einfachen Bindungsschemata, in denen alle Orbitale abgesättigt erscheinen, sind falsch (etwa $\langle \text{O}=\overset{\sigma}{\underset{\pi}{\text{O}}} \rangle$).

3.5.4 Seltene Erden und Übergangsmetalle

Für die Seltenen Erden funktionieren die Hundschen Regeln sehr gut. Sie gelten nicht nur für freie Ionen, sondern auch für Ionen im Festkörper. Die Regeln werden allerdings für 3d-Übergangsmetalle verletzt. Dies liegt daran, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung in diesen Materialien nicht so relevant ist, Effekte des Kristallfelds überwiegen. Beispiel: Mn^{3+} ($3d^4$) hat nach den Hundschen Regeln $S = 2$, $L = 2$ und $J = 0$. Für $LaMnO_3$ trifft dies aber sicher nicht zu. Während $S = 2$ durchaus zutrifft, ist L irrelevant und $J = 0$ mit Sicherheit völlig verkehrt. Umgekehrt: Ho^{3+} mit $4f^{10}$ hat $S = 2$, $L = 6$ und $J = 8$. Dies stimmt auch in Festkörpern wie HoF_3 .

Betrachten wir als Beispiel das Lanthanoid Dysprosium Dy^{3+} wie in Tab. 3.3 gezeigt. In seiner äußersten Schale besitzen die ganzen Lanthanoiden zwei 6s-Elektronen. Die fünfte Schale besitzt zwei 5s und sechs 5p Elektronen. In der Lanthanoid-Reihe wird die drittäußerste Schale, wo schon 18 4s, 4p und 4d Elektronen sitzen, in die 4f-Schale aufgefüllt. Das Dysprosium-Atom besitzt die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{10}6s^2$. Das dreiwertige Ion Dy^{3+} besitzt $[Xe]4f^9$, da auch die zwei 6s-Elektronen abgegeben werden. f-Elektronen besitzen die Drehimpulsquantenzahl $L = 3$ und haben $2(2L+1) = 14$ freie Zustände. Um die erste Hundsche Regel zu erfüllen, füllen wir die ersten 7 Elektronen mit einer Spinrichtung auf. Nun müssen wir die restlichen Elektronen mit entgegengesetztem Spin einbauen und bekommen $S = 5/2$. Die sieben ersten Elektronen besetzen die Drehimpulszustände mit Quantenzahlen $m_L = -3 \dots 3$. Die Summe hebt sich also auf. Zur Befriedigung der zweiten Hundschen Regel bauen wir die beiden restlichen Elektronen von „oben“ ein, also in die Zustände $m_L = 3$ und $m_L = 2$. Wir erhalten $L = 5$. Da wir oberhalb Halbfüllung liegen, wird $J = L+S = 15/2$. Laut Tab. 3.2 verwenden wir den Buchstaben **H** für das Termschema und erhalten ${}^6H_{15/2}$.

Tab. 3.3: Term-schemata von Dy^{3+} mit der Konfiguration $[Xe]4f^9$

4f	↑	↓
m_L	3 2 1 0 -1 -2 -3	3 2
S	7/2	-1
L	0	5

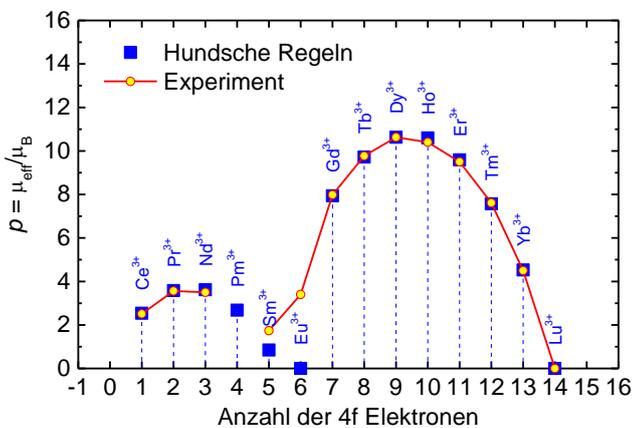


Bild 3.12: Vergleich der experimentell bestimmten effektiven Magnetenzahl (rote Punkte) mit den Vorhersagen der Hundschen Regeln (blaue Quadrate). Die durchgezogene rote Linie dient der Orientierung.

Aus den Gruppen der Seltenen Erden und Übergangsmetalle stammen in der Tat die magnetisch interessantesten Materialien. Für die Seltenen Erden ist die Übereinstimmung mit dem Experiment hervorragend (siehe Bild 3.12 und Tab. 3.4). Nur Samarium (Sm) und Europium (Eu) passen nicht, da bei ihnen

Tab. 3.4: Termschemata des Grundzustands von Seltenerdelementen (4f-Ionen). $p = \mu_{eff}/\mu_B$ ist mit dem Experiment verglichen. Die Experimente stammen von paramagnetischen Salzen bei Temperaturen oberhalb der Kristallfeldenergie.

Ion	Schale	S	L	J	Term	p_{Hund}	p_{Exp}
Ce^{3+}	4f ¹	1/2	3	5/2	${}^2F_{5/2}$	2,54	2,51
Pr^{3+}	4f ²	1	5	4	3H_4	3,58	3,56
Nd^{3+}	4f ³	3/2	6	9/2	${}^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm^{3+}	4f ⁴	2	6	4	5I_4	2,68	
Sm^{3+}	4f ⁵	5/2	5	5/2	${}^6I_{5/2}$	0,85	1,74
Eu^{3+}	4f ⁶	3	3	0	7F_0	0,0	3,4
Gd^{3+}	4f ⁷	7/2	0	7/2	${}^8S_{7/2}$	7,94	7,98
Tb^{3+}	4f ⁸	3	3	6	7F_6	9,72	9,77
Dy^{3+}	4f ⁹	5/2	5	15/2	${}^6H_{15/2}$	10,63	10,63
Ho^{3+}	4f ¹⁰	2	6	8	5I_8	10,60	10,4
Er^{3+}	4f ¹¹	3/2	6	15/2	${}^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm^{3+}	4f ¹²	1	5	6	3H_6	7,57	7,61
Yb^{3+}	4f ¹³	1/2	6	7/2	${}^2F_{7/2}$	4,53	4,5
Lu^{3+}	4f ¹⁴	0	0	0	1S_0	0,0	0,0

angeregte Zustände mit $J \neq 0$ sehr nah beim Grundzustand liegen. Dass sich die magnetischen Eigenschaften in Festkörpern nicht so sehr verändern, liegt daran, dass die 4f-Elektronen relativ weit im Inneren des Ions liegen, unterhalb von 5s und 5p. Deshalb unterscheiden die Seltenerdelemente sich auch chemisch fast gar nicht. Bei den Übergangsmetallen kommt zusätzliche spannende Physik ins Spiel, mit der wir uns später beschäftigen werden.

3.5.5 Materialbeispiele

Hier wollen wir beispielhaft einige Materialien und ihre magnetischen Eigenschaften beschreiben. Zunächst greifen wir noch einmal das Material **Zinkoxid** aus Bild 2.5 in Kapitel 2 auf. ZnO ist ein II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke im UV-Bereich, besitzt aber auf Grund einer natürlichen *n*-Dotierung eine relative hohe Leitfähigkeit und wird deswegen in der Elektronik gern als transparente Elektrode (TCO, transparent conducting oxide) eingesetzt.⁸ Der Sauerstoff liegt im Kristallgitter mit der Valenz -2 vor. Diese Regel gilt so gut wie immer. Damit hat Zn die Valenz $+2$. Insgesamt ergibt sich also $\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$. Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^22p^4$. Für das zweifach ionisierte Sauerstoff-Ion O^{2-} gilt aber $[\text{He}]2s^22p^6$, und das ist gerade die Edelgaskonfiguration von Ne mit lauter gefüllten Schalen. Nach den Hundschens Regeln gilt dann $L = 0$, $S = 0$ und $J = 0$. Damit trägt das O^{2-} -Ion kein magnetisches Moment. Auch das gilt so gut wie immer in fast jeder chemischen Verbindung. Für elementares Zn lautet die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Das Zn^{2+} -Ion muss zwei Elektronen für die Bindung abgeben. Das sind nun aber nicht etwa zwei Elektronen aus der 3d-Schale, die in der Reihe der Übergangsmetalle vom Sc bis zum Zn im Periodensystem ja gerade aufgefüllt wird, sondern die zwei weiter außen liegenden 4s-Elektronen. Damit ist die Elektronenkonfiguration des Zn^{2+} -Ions $[\text{Ar}]3d^{10}$. Auch hier haben wir es nur mit gefüllten Schalen zu tun, damit gilt ebenfalls $L = 0$, $S = 0$ und $J = 0$. Damit trägt auch das Zn^{2+} -Ion kein magnetisches Moment. Insgesamt gilt für ZnO also $L = 0$, $S = 0$ und $J = 0$. Nach den Betrachtungen aus Abschnitt 3.4 ist ZnO damit nicht paramagnetisch. Es bleibt nur der allgegenwärtige **Larmor-Diamagnetismus** (Bild 3.13). Die Verhältnisse liegen genau gleich für die in der Dünnschichtelektronik beliebten Substratmaterialien Saphir ($\text{Al}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$) und Strontium-Titanat ($\text{Sr}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3^{2-}$), siehe auch Tab. 3.5.

Betrachten wir nun **Europium(III)-Oxid**. Es hat die Summenformel Eu_2O_3 mit den Ionenvalezen Eu^{3+} und O^{2-} . Für das Sauerstoff-Ion gilt dasselbe wie oben, doch das Eu^{3+} -Ion müssen wir uns genauer ansehen. Eu hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Damit gilt für Eu^{3+} $[\text{Xe}]4f^6$, denn wir müssen wieder zunächst die beiden äußersten 6s-Elektronen entfernen und danach erst noch ein 4f-Elektron. Nach den ersten beiden Hundschens Regeln ergeben sich $S = 3$ und $L = 3$, nach der dritten Hundschens Regel $J = L - S = 0$ (vgl. auch Tab. 3.4). Wegen $J = 0$ zeigt Eu_2O_3 keinen Langevin-Paramagnetismus, wegen $L = S \neq 0$ wohl aber einen **van Vleck-Paramagnetismus**.

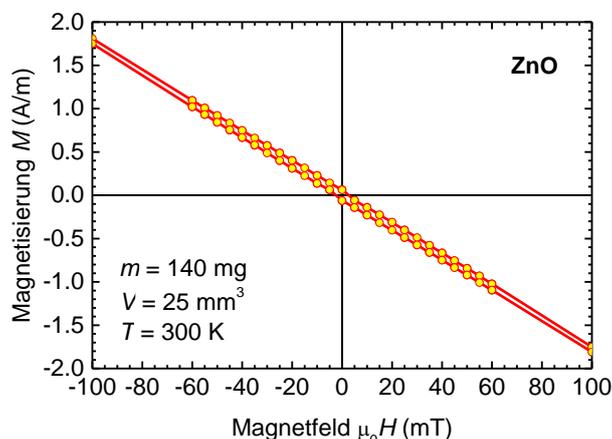


Bild 3.13: Magnetisierung eines Einkristalls aus ZnO als Funktion des angelegten äußeren Feldes bei Zimmertemperatur. Die beiden Kurven wurden bei steigender bzw. fallender Feldstärke gemessen.

⁸ C. Klingshirn, "ZnO: from basics towards applications", *Phys. Status Solidi B* **244**, 3027 (2007)

Anders ist die Situation bei **Gadolinium-Gallium-Granat** mit der Summenformel $Gd_3Ga_5O_{12}$. Für das Sauerstoff-Ion gilt wieder dasselbe wie oben. Das Element Gallium liegt in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und ist dreiwertig. In der Verbindung liegt es als Ga^{3+} -Ion mit der Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^{10}$ vor. Nach den Hundschen Regeln gilt dann $S = L = J = 0$. Wegen der Ladungsneutralität müssen die drei Gd-Ionen ebenfalls als Gd^{3+} vorliegen. Sie besitzen dann die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^7$, also gerade eine halb gefüllte 4f-Schale mit $S = 7/2$, $L = 0$ und $J = 7/2$, vgl. Tab. 3.4. Damit zeigt $Gd_3Ga_5O_{12}$ insgesamt einen ausgeprägten **Langevin-Paramagnetismus** (Bild 3.14). Die Absolutwerte der Magnetisierung sind bei Zimmertemperatur vergleichbar mit dem Larmor-Diamagnetismus von ZnO. Bei tiefen Temperaturen erreicht der Langevin-Paramagnetismus dagegen wesentlich höhere Magnetisierungen.

Zu guter Letzt betrachten wir eine dünne einkristalline Schicht aus ZnO, die während des Wachstums mit nominell 5% Cobalt dotiert wurde (Bild 3.15). Würden sich die Co-Atome gleichmäßig in der diamagnetischen Kristall-Matrix von ZnO auf Zn-Plätzen verteilen und wären sie untereinander nicht ferromagnetisch gekoppelt, dann würde man eine paramagnetische Magnetisierung erwarten, die von verteilten Co^{2+} -Ionen herrührt und der Brillouin-Funktion folgt. Bei 300 K sollte die Magnetisierung also einer Geraden (blau) folgen. Dies ist nicht der Fall. Stattdessen zeigt M ein S-förmiges Verhalten. Dieses kann gut mit der Langevin-Funktion aus Gl. (3.27) beschrieben werden, wenn man $\mu = 5910\mu_B$ annimmt. Tatsächlich clustern die Cobalt-Atome in der ZnO-Matrix und formen kleine metallische Nanopartikel mit etwa 5 nm Durchmesser, die untereinander nicht ferromagnetisch koppeln wie Cobalt-Metall, sondern sich stattdessen **superparamagnetisch** verhalten.⁹ Das Verhalten dieser Nanopartikel kann nicht mit einzelnen unabhängigen magnetischen Momenten mit $J = 1/2$ oder höher beschrieben werden. Stattdessen muss man für die korrekte Interpretation einen sehr großen Makrospin von $5910\mu_B$ annehmen (also $J \rightarrow \infty$) und statt der Brillouin- die Langevin-Funktion verwenden (rot), die das Verhalten richtig beschreibt.

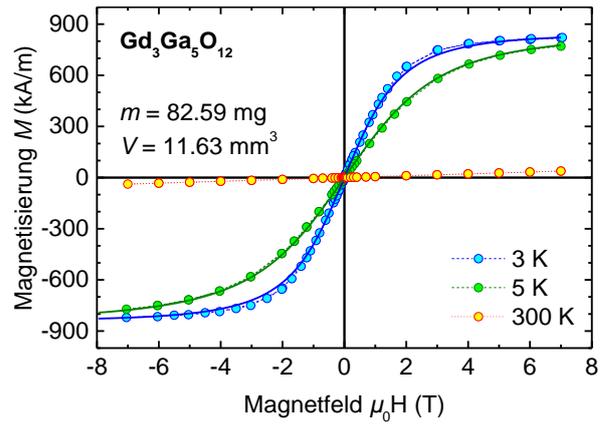


Bild 3.14: Magnetisierung eines Einkristalls aus $Gd_3Ga_5O_{12}$ als Funktion des angelegten äußeren Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Die Punkte sind experimentelle Messwerte, die durchgezogenen Linien sind Brillouin-Funktionen für $J = 7/2$ nach Gl. (3.26).

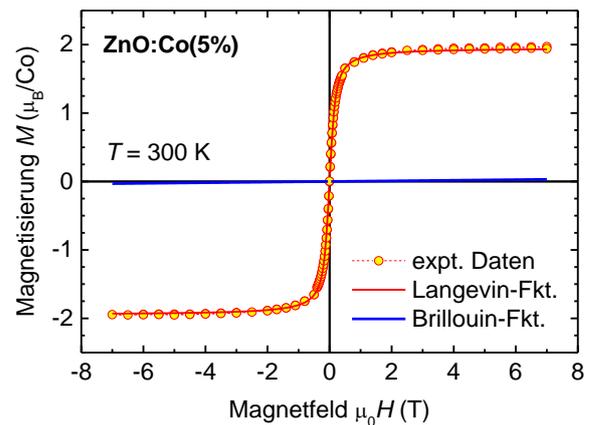


Bild 3.15: Magnetisierung einer dünnen Schicht aus ZnO, die mit 5% Co dotiert wurde, bei Zimmertemperatur. Die Punkte sind experimentelle Messwerte, die rote Linie ist eine Langevin-Funktion für $\mu = 5910\mu_B$ nach Gl. (3.27), die blaue Linie eine Brillouin-Funktion für $J = 1/2$ nach Gl. (3.26).

⁹ M. Opel *et al.*, "Nanosized superparamagnetic precipitates in cobalt-doped ZnO", *Eur. Phys. J. B* **63**, 437 (2008)

Tab. 3.5: Zusammenfassung der Materialbeispiele. Der Sauerstoff liegt immer als O^{2-} -Ion vor mit $S = L = J = 0$ (diamagnetisch) und ist hier nur für ZnO explizit aufgeführt.

Material	Valenzen	Konfiguration	S	L	J	Ergebnis
ZnO	$Zn^{2+}O_3^{2-}$	O^{2-} : [He]2s ² 2p ⁶ Zn^{2+} : [Ar]3d ¹⁰	0 0	0 0	0 0	Larmor-Diamagnetismus
Al ₂ O ₃	$Al_2^3+O_3^{2-}$	Al^{3+} : [Ne]	0	0	0	Larmor-Diamagnetismus
SrTiO ₃	$Sr^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$	Sr^{2+} : [Kr] Ti^{4+} : [Ar]	0 0	0 0	0 0	Larmor-Diamagnetismus
Eu ₂ O ₃	$Eu_2^3+O_3^{2-}$	Eu^{3+} : [Xe]4f ⁶	3	3	0	van Vleck-Paramagnetismus
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	$Gd_3^3+Ga_5^3+O_{12}^{2-}$	Gd^{3+} : [Xe]4f ⁷ Ga^{3+} : [Ar]3d ¹⁰	7/2 0	0 0	7/2 0	Langevin-Paramagnetismus

Wir merken uns zum Abschluss:

$J = 0, S = 0, L = 0$	\Rightarrow	nur Larmor-Diamagnetismus
$J = 0, S = L \neq 0$	\Rightarrow	(Larmor-Diamag.+ van Vleck-Paramagnetismus)
$J \neq 0$	\Rightarrow	(Larmor-Diamag.+ van Vleck-Paramag.+) Langevin-Paramagnetismus

3.6 Magnetische Momente der Kerne

Wir wollen zum Abschluss ganz ähnliche Überlegungen wie bei den magnetischen Momenten der Elektronen auch bei den Kernen durchführen.

3.6.1 Kernmagneton und Hyperfeinstruktur

Analog zum Bohrschen Magneton μ_B kann man ein **Kernmagneton**

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_{\text{Proton(Neutron)}}} = 5,0508 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T} \approx 5 \cdot 10^{-4} \mu_B \quad (3.46)$$

eingeführen, das aufgrund der größeren Masse der Protonen oder Neutronen einige Größenordnungen kleiner ist. Aufgrund der inneren Kernstruktur (Quarks!) sind die Momente von Protonen und Neutronen nicht einfach vielfache von μ_K . Wir werden später auf die Kernmomente zurückkommen, um die heutzutage gängige Methode der Kernspinresonanz vorzustellen.

Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns (also dem Kernspin \mathbf{I}) und der Elektronenhülle (also dem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J}) führt zu einer weiteren Verschiebung der elektronischen Niveaus (sog. **Hyperfeinstruktur**). Dieser Effekt ist generell kompliziert. Die zugrundeliegenden Prinzipien sind jedoch einfach zu verstehen. Man kann wieder einen Energieterm im Hamilton-Operator formulieren, der auf der Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments \mathbf{I} mit den Momenten der Elektronen \mathbf{J} am Kernort beruht,

$$\hat{H}_{\text{HFS}} = \mathbf{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}. \quad (3.47)$$

Es gibt zwei relevante physikalische Mechanismen für diese Wechselwirkung: die Dipolwechselwirkung (nicht bei s-Orbitalen) und die sogenannte *Fermi-Kontakt-Wechselwirkung* (nur bei s-Orbitalen). Die Ursache für letzteren Effekt ist, dass der Kern endliche Ausdehnung hat. In einiger Entfernung vom Kern erscheint sein Moment als Punktdipol. Innerhalb des Kerns jedoch ergibt die Mittelung über ein kugelsymmetrisches Volumen nicht Null. Diesen Effekt spüren jedoch nur s-Elektronen, da sie als einzige eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern haben.

Relevant ist die Hyperfeinaufspaltung von atomarem Wasserstoff ($I = 1/2, J = 1/2$, so dass $F = J + I = 0$ oder 1). Die Aufspaltung ist sehr klein und entspricht einer Frequenz von 1,42 GHz bzw. 21 cm Wellenlänge. Dies benutzt man beim Wasserstoff-Maser. Im Weltraum kann die Hintergrundstrahlung Übergänge in freien Wasserstoffatomen (dem häufigsten Element im Weltraum) hervorrufen. An Hand der Doppler-Verschiebung der 21 cm-Wellenlänge kann man die Geschwindigkeit von Wasserstoff-„Wolken“ messen, und damit die Expansion des Weltalls beobachten.

Wie die magnetischen Momente der Elektronenhülle (siehe Abschnitt 3.4.3) kann man auch die des Kerns zur adiabatischen Entmagnetisierung nutzen. Man erreicht mit dieser Methode der **adiabatischen Kernentmagnetisierung** noch wesentlich tiefere Temperaturen, deutlich unterhalb von 10 μK . Der Grund ist das im Vergleich zum Bohrschen Magneton μ_B wesentlich kleinere Kernmagneton μ_K . Verwendete Materialien sind Cu oder PrNi_5 .

3.6.2 Kernspinresonanz (NMR)

Die lokale Umgebung von magnetischen Momenten im Festkörper wird durch das Kristallfeld, Spin-Bahn-Kopplung und die Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernmomenten bestimmt. Dieses Verhalten kann man mittels magnetischer Resonanz untersuchen. Wir wissen, dass magnetische Momente in einem Magnetfeld um die Magnetfeldrichtung eine Kreisbewegung durchführen, deren Kreisfrequenz durch die *Larmor-Frequenz* $\omega_L = |\gamma|B$ gegeben ist (siehe 2.2.3). Ein System magnetischer Momente kann bei dieser Energie resonant absorbieren. Dies nennt man *magnetische Resonanz*.

Kernspinresonanz wird üblicherweise englisch NMR (*nuclear magnetic resonance*) abgekürzt. Diese Technik wird besonders im medizinischen Bereich eingesetzt. Dort spricht man von MRI (*magnetic resonance imaging*), weil man NMR eben als Abbildungstechnik benutzt und sich das hässliche Wort „nuclear“ spart.

Wir benötigen also einen Kern mit einem magnetischen Moment. Man benutzt häufig ^1H oder ^{13}C . Im Experiment steckt man die Probe in ein statisches, starkes, sehr homogenes Magnetfeld \mathbf{B}_0 in z-Richtung. Die Probe sitzt innerhalb einer Spule, in der ein kleines oszillierendes Radiofrequenz-(rf)-Magnetfeld \mathbf{B}_1 erzeugt werden kann. \mathbf{B}_0 und \mathbf{B}_1 stehen senkrecht aufeinander (Bild 3.16).

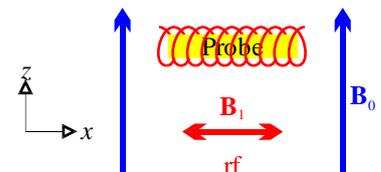


Bild 3.16: NMR-Experiment. Die Probe (gelb) sitzt in einer Spule (rot), die mit Radiofrequenz (rf) ein Feld \mathbf{B}_1 erzeugt. Diese Spule wiederum befindet sich in einem extrem homogenen statischen Feld \mathbf{B}_0 (blau).

Die z-Komponente m_I des nuklearen Moments \mathbf{I} kann nur die Werte $m_I = -I, -I + 1, \dots +I$ annehmen. Die Energie ergibt sich aus $E = -\mu B_0$, also

$$E = -g_N \mu_N m_I B_0. \tag{3.48}$$

Es ergeben sich also $2I + 1$ verschiedene Niveaus, die jeweils um $\Delta E = g_N \mu_N B_0$ separiert sind. Der Witz an der NMR ist nun, dass man Übergänge zwischen diesen Niveaus anregt. Das rf-Feld in x-Richtung ist eine kleine Störung des Systems, die proportional zu $B_1 \hat{I}_x$ ist. Die Auswahlregel besagt, dass nur Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ stattfinden können. Ansonsten verschwindet das Übergangsmatrixelement $\langle m_I' | \hat{I}_x | m_I \rangle$. Man stimmt nun B_1 in Resonanz. Dazu ist es wichtig, dass B_0 sehr homogen ist, denn ansonsten sehen unterschiedliche Probenregionen ein unterschiedliches Feld, was eben schon ausreichen kann, die Resonanz zu „verwaschen“. Beim Proton haben wir $I = 1/2$, d.h. $m_I = \pm 1/2$. Nehmen wir an, dass B_0 etwa 1 Tesla ist, so beträgt die Aufspaltung nicht mehr als $g_N \mu_N B_0 \approx 10^{-7}$ eV, was einer Temperatur von 1 mK entspricht. Wir könnten also ohne ein Resonanzexperiment nichts sehen. Denn da die thermische Energie viel höher ist, wären die nuklearen Momente nicht ausgerichtet.

Wenn wir nun die richtige Energie $\hbar\omega = \Delta E$ einstrahlen, können wir Übergänge anregen. Welcher Frequenzbereich ist das? $f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{g_N \mu_N B_0}{2\pi\hbar} = 42,58 \text{ MHz}$ bei 1 T. Dies ist gerade der Radiofrequenzbereich. Die Resonanzfrequenz hängt sehr empfindlich von der Umgebung des jeweiligen Kerns ab. Im Unterschied zum freien Kern erhält man in Verbindungen eine chemische Verschiebung, die nur einige Millionstel ausmacht. Die Elektronen, die in der Umgebung des Kernmoments sind, schirmen das Magnetfeld minimal ab. Diese Abschirmung unterscheidet sich daher je nach orbitaler Umgebung. Dieser Effekt ist typisch für jede chemische Verbindung, weshalb die NMR-Resonanzlinien als Fingerabdruck einer chemischen Verbindung betrachtet werden kann. Zusätzlich gibt es noch indirekte Spin-Spin-Kopplung zwischen benachbarten Atomkernen, die durch die Elektronen vermittelt wird.

Wir betrachten ein Spin-1/2-System. Wir bezeichnen das energetisch niedrigere Niveau mit $-$, das höhere mit $+$. Die Wahrscheinlichkeit, einen Übergang zu induzieren, hängt nicht von der Richtung ab, denn der Störterm \hat{H} im Hamilton-Operator ist hermitesch und proportional zum oszillierenden Strom \hat{I}_x , also

$$\left| \langle \psi_- | \hat{H} | \psi_+ \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_- \rangle \right|^2. \quad (3.49)$$

Die angeregten Übergänge haben eine bestimmte Wahrscheinlichkeit. Der Übergang tritt auf mit einer Rate W , nämlich der Übergangswahrscheinlichkeit pro Einheitszeit. Diese Rate hängt wiederum von der Mikrowellenleistung ab. Zurzeit t seien $N_-(t)$ Spins im unteren Niveau, also werden $WN_-(t)$ pro Einheitszeit in das obere Niveau angeregt. Umgekehrt also

$$\frac{dN_{\pm}(t)}{dt} = WN_{\mp}(t) - WN_{\pm}(t). \quad (3.50)$$

Es folgt

$$\frac{d}{dt}(N_+(t) - N_-(t)) = -2W(N_+(t) - N_-(t)), \quad (3.51)$$

woraus

$$n(t) \equiv N_+(t) - N_-(t) = (N_+(0) - N_-(0))e^{-2Wt} \equiv n(0)e^{-2Wt}, \quad (3.52)$$

folgt. Dies besagt, dass eine unterschiedliche Besetzung $n(t)$ der Niveaus am Anfang mit der Zeit verschwindet.

Die Absorptions- bzw. Emissionsrate von elektromagnetischer Energie durch das Spin-System ist leicht zu berechnen, denn wir wissen ja, dass jedes Mal $\hbar\omega$ absorbiert bzw. emittiert wird. Die Energie des Systems zurzeit t beträgt

$$E(t) = N_- E_- + N_+ (E_- + \hbar\omega), \quad (3.53)$$

wobei E_- die Energie des unteren Niveaus ist. Dies entspricht einem konstanten Term plus $\frac{1}{2}\hbar\omega n(t)$.

Die Energieabsorptionsrate ist daher

$$\frac{dE}{dt} = -W\hbar\omega n(t). \quad (3.54)$$

Dieser Ausdruck geht ebenfalls gegen Null mit Zeitkonstante $1/2W$, weil er ja proportional zu $n(t)$ ist. Was bedeutet das? Nun, um Energie aufnehmen zu können, muss die Besetzung ungleichgewichtig sein.

Dies ist klar, weil ansonsten genauso viel Energie absorbiert wie emittiert wird. Das Ungleichgewicht wird über die thermische Energie hergestellt, denn im thermischen Gleichgewicht gilt

$$\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_0 = e^{-\hbar\omega/kT}. \tag{3.55}$$

Wenn die Polarisation des Systems durch schnelle elektromagnetische Übergänge auf Null reduziert ist, dauert es eine Zeit T_1 , um wieder in das thermische Gleichgewicht zu relaxieren. Dies geschieht über Wechselwirkung mit dem Kristallgitter, T_1 heißt daher Spin-Gitter-Relaxationszeit

$$n(t) = n_0(1 - e^{-t/T_1}). \tag{3.56}$$

Zusammengenommen ergibt sich für beide Prozesse (angeregte Übergänge und thermische Relaxation)

$$\frac{d}{dt}n(t) = -2Wn(t) + \frac{n_0 - n(t)}{T_1}. \tag{3.57}$$

Eine stationäre Lösung ergibt sich durch Nullsetzen:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \Rightarrow \frac{dE}{dt} = -n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1}. \tag{3.58}$$

Die Energieabsorptionsrate ist in Bild 3.17 abgebildet. Für kleine rf-Amplituden ist sie proportional zur rf-Leistung, erreicht aber eine Sättigung, die durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt ist. Ein Weg zur Erhöhung des Signals ist die Verwendung höherenergetischer Photonen. Aber um das höhere $\hbar\omega$ ausnutzen zu können, muss die Aufspaltung der Niveaus mit einem höheren Magnetfeld B_0 vergrößert werden. Dies wird man in der als nächstes behandelten Elektronenspinresonanz (ESR) verwenden, da die elektronischen Momente größer sind als nukleare.

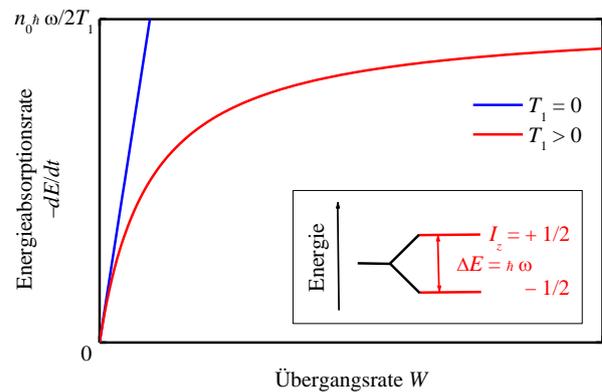


Bild 3.17: Energieabsorptionsrate dE/dt als Funktion der Übergangsrate W in einem NMR-Experiment

Im Magnetfeld existiert eine sehr kleine Polarisation M_0 der Spins wegen $\Delta E \ll kT$. Die rf-Anregungen werden diese Polarisation zerstören. Schaltet man sie ab, wird die Magnetisierung auf ihren Gleichgewichtswert relaxieren. Die Zeitkonstante dafür ist die **Spin-Gitter-Relaxationszeit** T_1 , also

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}. \tag{3.59}$$

Bei diesem Prozess wird Energie mit dem Gitter ausgetauscht, denn da wir die z -Komponente verändern, verändern wir die Energie, die ja mit dem Winkel zum Magnetfeld skaliert. Dieses Argument gilt nicht für die x - und y -Komponenten. Dort haben wir stattdessen (wenn sie denn nicht Null sind)

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}(t)}{T_2}. \tag{3.60}$$

T_2 ist eine Wechselwirkung im Spinsystem, die keine Energie mit dem Rest der Welt austauscht. Es ist die **Spin-Spin-Relaxationszeit**, in der die Spins außer Phase geraten. Dies würde auch geschehen, wenn das Magnetfeld nicht perfekt homogen ist. Den Satz Gleichungen, der das zeitliche Verhalten von M beschreibt, nennt man *Bloch-Gleichungen* (unter Hinzunahme der durch das Feld induzierten Präzession mit einem Term $\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{x,y,z}$ in jeder Gleichung).

Wie misst man T_2 ? Im thermischen Gleichgewicht legt man zunächst kein rf-Magnetfeld an. Also haben wir eine schwache Magnetisierung in z -Richtung. Ein rf-Puls der Länge t_p nahe an der Resonanzfrequenz bewirkt, dass die Spins sich um einen Winkel $\gamma B_1 t_p$ drehen. Durch Variation der Zeit können wir einen beliebigen Winkel einstellen. Wählen wir $t_p = \pi/(2\gamma B_1)$, erhalten wir gerade einen 90° -Puls. Schalten wir dann \mathbf{B}_1 ab, präzedieren die Spins um \mathbf{B}_0 in der xy -Ebene mit der Frequenz γB_0 . Dies induziert ein Signal in der Aufnehmerspule. Die Spin-Spin-Relaxation sorgt nun für das Abklingen dieser Präzession: *free induction decay*.

Die Schwierigkeit ist nun, zwischen dem Effekt eines inhomogenen Magnetfelds und der intrinsischen Zerfallszeit T_2 zu unterscheiden. Eine elegante Methode dies zu tun, ist die **Spinecho-Methode**. Hier gibt man zunächst einen 90° -Puls. Die Spins klappen in die xy -Ebene und fangen an zu präzedieren. Aufgrund der Magnetfeldinhomogenität präzedieren die Spins mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Das Resultat ist, dass sie nach einer Zeit τ bei unterschiedlichen Winkeln in der xy -Ebene stehen. Nun geben wir einen 180° -Puls mit dem Resultat, dass die Spins wieder zusammenlaufen und nach der Zeit 2τ wieder den gleichen Winkel haben. Das ist das sog. *Spin-Echo*. Inhomogene Magnetfelder, aber auch chemische Verschiebungen werden egalisiert. Nicht aber der Spin-Spin-Relaxationsprozess aufgrund von fluktuierenden Magnetfeldern der benachbarten Kernspins. Dies führt dazu, dass die Intensität $I(2\tau)$ des Spinechosignals mit der Zeit abnimmt gemäß $I(2\tau) = I(0) e^{-2\tau/T_2}$.

Gleichung (3.55) ist die Grundlage für **negative Temperaturen**. Für positive Temperaturen wird das höherenergetische Niveau immer weniger besetzt sein als das niederenergetische. Nur im Fall $T \rightarrow \infty$ sind beide Zustände gleichbesetzt. Wir werden daher immer Energieabsorption haben, wenn wir resonant rf-Leistung einstrahlen. Um Emission von Energie zu bekommen, müsste $N_+ > N_-$ werden (ähnlich der Besetzungsinversion beim Laser). Dieser Fall ist aber einer negativen Temperatur äquivalent! Dies hört sich spektakulär an, bedeutet aber physikalisch lediglich, dass die Energie des Systems größer ist als die Energie für $T \rightarrow \infty$, also $N_+ = N_-$. Negative Temperaturen sind also eher sehr „heiß“, denn man muss die Temperatur über das Unendliche erhöhen! Beim Abkühlen fällt eine negative Temperatur $T < 0$ auf $-\infty$, springt dann auf $+\infty$, um schließlich in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren.

Negative Temperaturen entsprechen also einer Besetzungsumkehr. Diese kann zum Beispiel durch eine nicht-adiabatische Methode erzielt werden. Man legt zunächst ein konstantes Magnetfeld \mathbf{H} an, so dass \mathbf{M} sich parallel ausrichtet. Nun drehen wir \mathbf{H} so schnell um, dass das System nicht mit der Besetzungsinversion „nachkommt“. Für diese kurze Zeitspanne liegt dann \mathbf{M} antiparallel zu \mathbf{H} . In einem berühmten Experiment haben POUND und PURCELL¹⁰ eine Besetzungsinversion im System LiF erzeugt. Der ^7Li -Kern wird in der Spinresonanz beobachtet. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit für dieses System beträgt sagenhafte 300 s bei Raumtemperatur. Die Spin-Spin-Relaxationszeit ist viel kürzer, nämlich etwa 10 s. Das Magnetfeld muss also auf einer noch kleineren Zeitskala umgedreht werden. Zunächst wird die Probe in einem großen Magnetfeld (640 mT) in den Gleichgewichtszustand gebracht. Dann wird sie schnell ($t \ll T_1$) in ein kleines Magnetfeld gleicher Richtung von 10 mT gebracht. Ein schneller Magnetpuls erzeugt eine Feldumkehr in einer Zeit kürzer als T_2 . Also erreichen wir eine Besetzungsumkehr. Misst man nun wieder die Spinresonanz im großen Magnetfeld, findet man Emissionsdips statt Absorptionspeaks, die mit der Zeitkonstanten T_1 abklingen.

Elektronspinresonanz (ESR) ist das elektronische Analogon zur NMR. Man sagt manchmal auch „*electron paramagnetic resonance*“ (EPR). Das Moment ist größer beim Elektron, also auch die Präzessionsgeschwindigkeit. Damit verschieben sich die Signale vom Radiofrequenzbereich (MHz) in den Mikrowellenbereich (GHz). Die Probe sitzt in einer Kavität, in welche die Mikrowelle mit einem Wellenleiter hineingeführt wird. Gemessen wird die Mikrowellenabsorption als Funktion des Magnetfelds.

¹⁰E.M. Purcell und R.V. Pound, "A Nuclear Spin System at Negative Temperature", *Phys. Rev.* **81**, 279 (1951)

Man induziert durch die Mikrowelle Dipolübergänge, für welche die Auswahlregel $\Delta m_J = \pm 1$ gilt. Wenn wir noch die Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigen, haben wir im Hamilton-Operator einen Term $A\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ und jedes m_J -Niveau spaltet in $2I + 1$ Hyperfeinniveaus auf. Für m_I gilt die Auswahlregel $\Delta m_I = 0$, denn die Mikrowelle induziert keine Dipolübergänge in den Kernniveaus, die nur einen sehr kleinen Abstand haben. Diese Überlegungen führen letztlich zu Aufspaltungen $\hbar\omega = g\mu_B B + Am_I$, also spaltet jede ESR-Linie in $2I + 1$ Hyperfeinlinien auf.