

V. Magnetismus

V.1 Grundlagen

Hamiltonoperator von geladenen Teilchen (Elektronen) im Magnetfeld $\vec{B}$ (Quantenmechanik)

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{e}{2mc} (\vec{L}_j + 2\vec{S}_j) \cdot \vec{B} \right)$$

+ Spin-Bahn Kopplung (373)
+ weitere relativist. Korrekturen
+ Coulomb WW und WW mit Kern

externe Größe: $\vec{B}$; $U = \langle \hat{H} \rangle$

Magnetisierung (extensive Größe)

$$(374) \quad \vec{M} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{B}}$$

hier V und N konstant

$$(375) \quad dU = T dS - \vec{M} d\vec{B} \quad U = U(S, \vec{B})$$

freie Energie

$$F = U - TS \quad (376)$$

$$(377) \quad dF = -SdT - \vec{M} \cdot d\vec{B} \quad F = F(T, \vec{B})$$

Helmholtz'sche freie Energie

Legendre transform $\vec{B} \rightarrow \vec{M} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{B}}$

$$(378) \quad A = U - TS + \vec{M} \cdot \vec{B}$$

$$(379) \quad dA = -SdT - \vec{B} \cdot d\vec{M} \quad A = A(T, \vec{M})$$

Maxwellrelationen (siehe Tabelle Zusatzmaterialien)

$$\vec{M} \leftrightarrow N \quad \vec{B} \leftrightarrow \mu$$

$$(380) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial B_j} \right)_S = - \left(\frac{\partial M_j}{\partial S} \right)_B \quad j = x, y, z$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B_j} \right)_T = \left(\frac{\partial M_j}{\partial T} \right)_B$$

Spezifische Wärmen

$$(381) \quad C_{\vec{M}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{M}} = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{\vec{M}}$$

$$(382) \quad C_{\vec{B}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{B}} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\vec{B}}$$

magnetische Suszeptibilität

$$(383) \quad \chi_x^{ij} \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M_i}{\partial B_j} \right)_x \quad i, j = x, y, z$$

$$= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial B_i \partial B_j} \right)_x$$

$$\begin{array}{ll} x = T & \text{isotherm} \\ x = S & \text{adiabatisch} \end{array}$$

analog zum Ausdehnungskoeffizient bei Gasen
kann man definieren

$$(384) \quad \alpha_B^j \equiv \left(\frac{\partial M_j}{\partial T} \right)_{\vec{B}} \quad \alpha_M^j \equiv \left(\frac{\partial H_j}{\partial T} \right)_{\vec{M}}$$

In Analogie zu den Ableitungen bei Gasen
findet man die Relation zwischen den Wärmekapazitäten

$$(385) \quad \boxed{C_B - C_M = TV \frac{\alpha_B^2}{\chi_T}} \quad \begin{array}{l} B \hat{=} B_\alpha \\ M \hat{=} M_\alpha \end{array}$$

sowie zwischen den Suszeptibilitäten

(386)

$$\chi_T - \chi_S = TV \frac{\alpha_B^2}{C_B}$$

sowie

(387)

$$\frac{C_B}{C_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

$$\begin{aligned} M &= M_a & \text{selbe} \\ B &= B_x & \text{Richtg.} \end{aligned}$$

Stabilitätsbedingungen

Extremalität von $\bar{F}$ und χ im Gleichgewicht:

(387)

$$C_B \geq 0 \quad C_M \geq 0 \quad \chi_T \geq 0$$

Bohr - van - Leeuwen Theorem

Magnetismus kann nicht im Rahmen einer klassischen statistischen Mechanik erklärt werden.

Beweis

klass. Hamiltonfunktion geladener Teilchen im Magnetfeld

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} (\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j))^2 \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3x \int d^3p \, e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_j (\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A})^2}$$

Mit einer Variablensubstitution

$$\vec{q}_j \equiv \vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j)$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3x \int d^3q \, e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_j \vec{q}_j^2}$$

$\Rightarrow$ hängt nicht von $\vec{A}$ ab!

$\Rightarrow F = -k_B T \ln Z$ unabhängig von $\vec{A}$ (und $\vec{B}$)

$$\frac{\partial F}{\partial \vec{B}} = 0$$

$$\underline{\underline{\vec{M} \equiv 0}}$$

□

V.2 Ungekoppelte magnetische Momente: atomarer Paramagnetismus

(siehe Zusatzmaterialien) Aus Q-Mechanik:
einzelnes Teilchen (Nukleus Elektron im Atom)

$$(388) \quad \hat{H}_{\text{mag}} = \frac{e}{2mc} (\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{S}}) \cdot \vec{B} = \frac{e}{2mc} (\hat{\vec{J}} + \hat{\vec{S}}) \cdot \vec{B}$$

Bohr Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \approx 0.927 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Tesla}}$

schwaches Magnetfeld:

$$\mu_B B \ll \text{Spin-Bahn}$$

- Eigenzustände zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$
gute Basis
- Beitrag von $\hat{H}_{\text{mag}} \rightarrow$ störungstheoretisch
behandelbar

Zeeman Verschiebung

$$\vec{B} = B \vec{e}_z$$

(389) $E_{J,m_J} = E_{J,m_J}^0 + g \mu_B m_J B$

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

wobei g Lande-Faktor

(390) $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

L, S, J Eigenwerte von $\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2$
Basis $|J, S, L, m_J\rangle$

- Jetzt betrachten wir ein Ensemble von
Atomen mit ungekoppelten (nicht wechsel-

wirkenden) magnetischen Momenten

$$(391) \quad Z = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \sum_{j=1}^N \hat{H}_j} \right\} \\ = \text{Tr} \left\{ \prod_{j=1}^N e^{-\beta \hat{H}_j} \right\}$$

woher $\hat{H}_j = \hat{H}_{j0} + \hat{H}_{j\text{mag}} \quad [\hat{H}_{j0}, \hat{H}_{jm}] = 0$

Zur Vereinfachung J, S, L fest; Energien von $\hat{H}_{j0}$ hängen nicht von m_J ab

$$(392) \quad Z = Z_0^N \underbrace{\left(\sum_{m=-J}^J e^{-\beta g \mu_B m B} \right)^N}_{= Z_{\text{mag}}^N}$$

Zur Abkürzung $y \equiv \frac{g \mu_B B}{k_B T}$

$$\sum_{m=-J}^J e^{-ym} = e^{-yJ} \sum_{m=0}^{2J} e^{ym}$$

$$= e^{-yJ} \frac{e^{y(2J+1)} - 1}{e^y - 1}$$

endl. geom.
Reihe

$$= \frac{\sinh \left[\eta \frac{2J+1}{2} \right]}{\sinh [\eta/2]}$$

Damit

$$(393) \quad Z = Z_0^N \left(\frac{\sinh \left(\eta \frac{2J+1}{2} \right)}{\sinh (\eta/2)} \right)^N$$

Daraus ergibt sich für die freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$= -N k_B T \ln Z_0 - N k_B T \ln Z_{\text{mag}}$$

$$= F_0 + F_{\text{mag}}$$

$$F_{\text{mag}} = -N k_B T \ln \left[\frac{\sinh \left(\eta \frac{2J+1}{2} \right)}{\sinh (\eta/2)} \right]$$

(394)

Aus dem magnetischen Anteil der freien Energie können wir die thermische Zustandsgleichung

$$(395) \quad M = M(B, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T$$

bestimmen.

$$\vec{M} = M \vec{e}_z$$

$$(396) \quad m = \frac{M}{V} = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J(B, T)$$

mit der Brillouin Funktion

$$\eta = \frac{g \mu_B B}{k_B T}$$

$$(397) \quad B_J = \frac{1}{2J} \left\{ (2J+1) \coth \left[\eta \frac{2J+1}{2} \right] - \coth \frac{\eta}{2} \right\}$$

$B \rightarrow 0$
oder
 $T \rightarrow \infty$

$$\eta \rightarrow 0$$

$$B_J \approx \frac{J+1}{3} \eta$$

hier
 $J g \mu_B B \ll k_B T$

$$(398) \quad m = \frac{N}{V} (g \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3 k_B T} B$$

Paramagnetismus

$$(399) \quad \chi_T > 0$$

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \frac{N}{V} (g \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3 k_B T}$$

$$\eta \rightarrow \infty$$

$B \rightarrow \infty$
oder
 $T \rightarrow 0$

$$B_J \approx 1$$

$J g \mu_B B \gg k_B T$

$$m = \frac{N}{V} g \mu_B J$$

unabhängig von B
 $\Rightarrow$ alle magnetischen
Momente
ausgerichtet

Curie Gesetz

Entropie

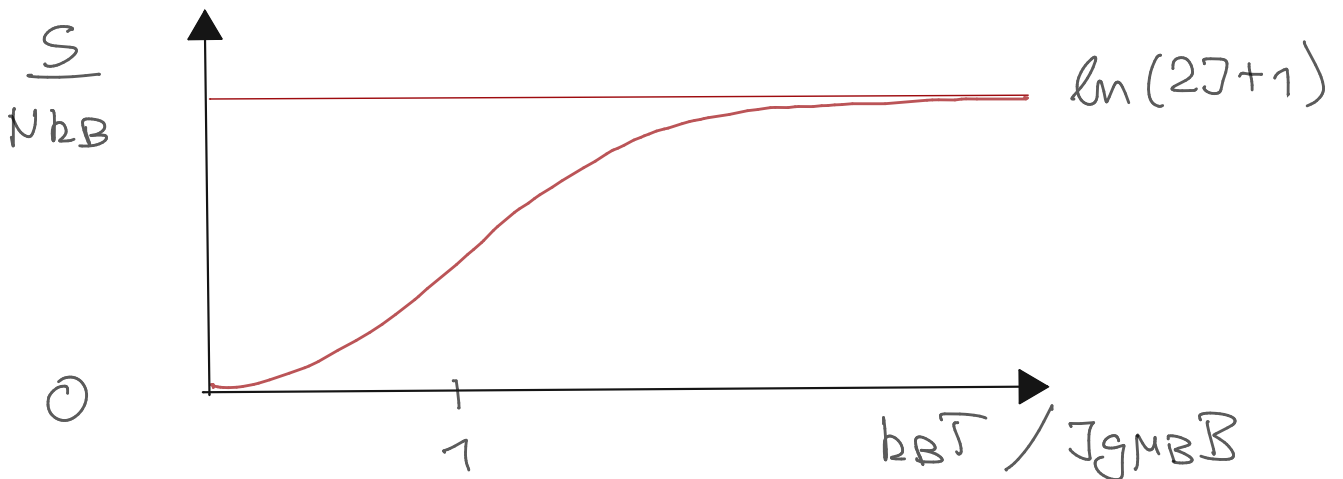
$$(400) \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\vec{B}} = N k_B \left(\ln \frac{\sinh\left(\frac{\eta(2J+1)}{2}\right)}{\sinh(\eta/2)} - \eta J B_J \right)$$

$$\eta \rightarrow 0$$

$$\eta \rightarrow \infty$$

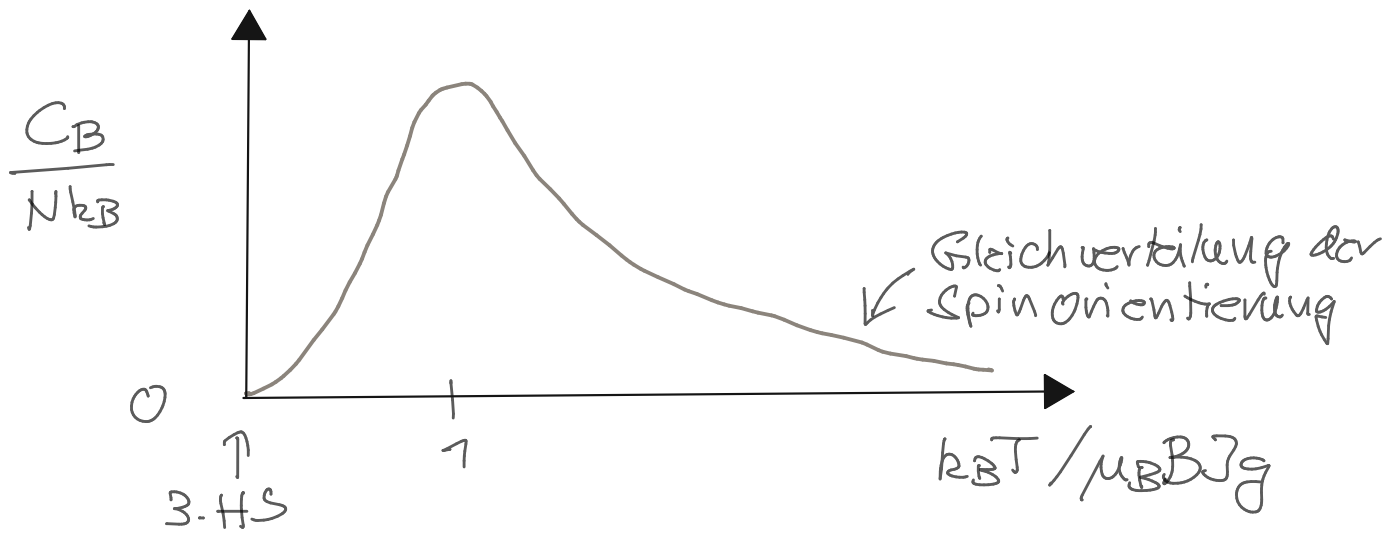
$$S = N k_B \ln(2J+1)$$

$$S = N k_B (\ln e^{\eta J} - \eta J B_J) \\ = N k_B (\eta J - \eta J) \rightarrow 0$$



Wärmekapazität

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$$



Bem.:

Atome mit $J=0$ zeigen einen kleinen magnetischen Effekt aufgrund relativistischer Terme in $\hat{H}$

$\Rightarrow$ atomarer Diamagnetismus

$$\chi_T < 0$$

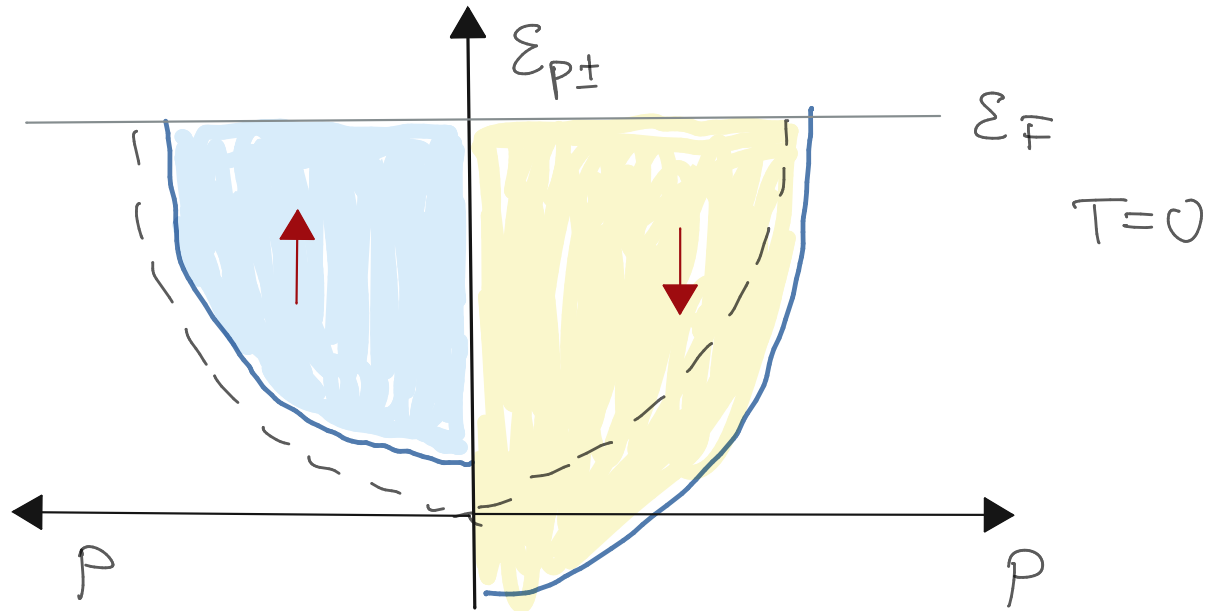
V.3 Pauli (Spin) Magnetismus freier Elektronen

Als nächstes wollen wir ein einfaches Modell des Magnetismus aufgrund des magnet. Moments von freien Elektronen betrachten.

freies Elektronengas + Kopplung des Spins an ein äußeres Magnetfeld $\vec{B} = B \vec{e}_z$

$$(402) \quad H = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} g_e \mu_B \hat{S}^z B$$

g_e - Lande Faktor des freien Elektrons ≈ 2.0023



Zahl der Elektronen mit Spin $\uparrow$ (+) bzw $\downarrow$ (-)

$$N_{\pm} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \, n\left(\frac{p^2}{2m} \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B B\right)$$

$$(403) \quad = \int_0^{\infty} d\varepsilon \, \frac{1}{2} V(\varepsilon) \, n\left(\varepsilon \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B B\right)$$

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

mit Zustandsdichte

$$(404) \quad V(\varepsilon) = N \frac{3}{2} \frac{\varepsilon^{1/2}}{\varepsilon_F^{3/2}} \quad \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \, V(\varepsilon) = N$$

Für den Fall kleinen Magnetfelds

$g_c \mu_B B \ll \mu \Rightarrow$ Entwicklung von $n(\epsilon)$ nach B

$$n(\epsilon \pm \frac{1}{2} g_c \mu_B B) = n(\epsilon) \pm \frac{1}{2} n'(\epsilon) g_c \mu_B B + \dots$$

$$\Rightarrow N_{\pm} = \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{1}{2} V(\epsilon) \left[n(\epsilon) \pm n'(\epsilon) \frac{1}{2} g_c \mu_B B + \mathcal{O}(B^2) \right]$$

Magnetisierung ($g_c = 2$)

$$(405) \quad M = -\frac{\mu_B}{V} (N_+ - N_-) = -\frac{\mu_B^2 B}{V} \int_0^{\infty} d\epsilon V(\epsilon) n'(\epsilon)$$

$T \rightarrow 0$, B klein

$$(406) \quad M = \frac{\mu_B^2}{V} V(\epsilon_F) B = \frac{3}{2} \mu_B^2 \frac{N}{V} \frac{B}{\epsilon_F}$$

magnetische Suszeptibilität

$$(407) \quad \chi_p = \frac{3}{2} \mu_B^2 \frac{N}{V \epsilon_F} \quad T=0, B \text{ klein}$$

Pauli-Spin-Paramagnetismus