

5.3 Paramagnetismus

tritt auf bei

- Atomen, Molekülen, Gitterfehlstellen mit **ungerader Elektronenzahl**
→ Gesamtspin $\neq 0$
(z.B. freie Na-Atome, gasförmiges NO, Farbzentren¹ in Alkalihalogeniden)
- freien Atomen, Ionen mit **teilweise gefüllten inneren Schalen**
 - Übergangsmetalle: teilweise gefüllte d -Schale, z.B. Mn^{2+} ,
 - seltene Erden (Lanthanide), z.B. Gd^{3+} ,
 - Aktinide, z.B. U^{4+}
 oft – aber nicht notwendigerweise – paramagnetisch im Festkörper
- Selten: Verbindungen mit gerader Elektronenzahl (z.B. molekularer Sauerstoff)
- Metallen (Beitrag der Leitungselektronen)

Quantentheorie des Paramagnetismus

Magnetisches Moment eines freien Atoms/Ions/Gitterbausteins:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g \mu_B \vec{J} \quad (5.28)$$

(γ : "gyromagnetisches Verhältnis"; $\hbar \vec{J}$: Gesamtdrehimpuls = Summe aus Bahndrehimpuls $\hbar \vec{L}$ und Spin $\hbar \vec{S}$)

gesucht: Magnetisierung \vec{M} bzw. magnet. Suszeptibilität χ eines Systems von N unabhängigen Gitterbausteinen pro Volumen mit dem Moment $\vec{\mu}$
→ **statistisches Problem**

Statistische Mechanik:

Zustand "j" (eines Bausteins) habe die Energie E_j .

→ Wahrscheinlichkeit, daß der Zustand j vorkommt:

$$p_j \propto e^{-E_j/k_B T} \quad \text{"Boltzmann-Faktor"}$$

$$\text{mit } \sum_j p_j = 1 \quad \Rightarrow \quad p_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} \quad (5.29)$$

Energie des magnetischen Dipols (mit \vec{B} in z -Richtung):

$$E_j = -\vec{\mu} \vec{B} = m_j g \mu_B B \quad (5.30)$$

magnetische Quantenzahl m_j kann Werte $m_j = +J, J-1, \dots, -J$ annehmen.

¹z.B. fehlendes Cl^- -Ion in NaCl

Für einzelnes Elektron (nur Spin $\pm 1/2$, ohne Bahndrehimpuls) gilt $m_J = m_S = \pm 1/2$ und $g = 2 \Rightarrow E_j = \pm \mu_B B_z$ (2-Niveausystem)

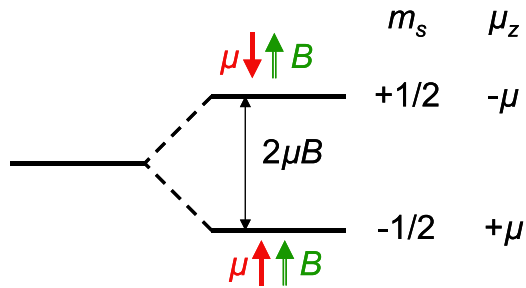


Abb. 5.6: Aufspaltung der Energieniveaus eines Elektrons in einem Magnetfeld $B \parallel \hat{e}_z$. Das magnetische Moment μ des Elektrons hat entgegengesetztes Vorzeichen zum Spin S , so dass $\mu = -g\mu_B S$. Im unteren Energiezustand liegt das magnetische Moment parallel zum Magnetfeld [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.2].

Atom mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl J besitzt $2J+1$ äquidistante Energieniveaus.

\Rightarrow **Magnetisierung:**

$$\vec{M} = (0, 0, M)$$

$$M = N \langle \mu_z \rangle = N \sum_j \mu_{z,j} p_j$$

mit $\mu_{z,j} = -m_j g \mu_B$ und p_j aus (5.29) folgt das *Curie-Brillouin-Gesetz*

$$M = N \sum_{m_j=-J}^J m_j g \mu_B \frac{e^{m_j g \mu_B B / k_B T}}{\sum_{m_j} e^{m_j g \mu_B B / k_B T}} = N g J \mu_B B_J(x) \quad \text{mit} \quad x \equiv \frac{g J \mu_B B}{k_B T} \propto \frac{B}{T}$$
(5.31)

mit der **Brillouin-Funktion**

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right);$$
(5.32)

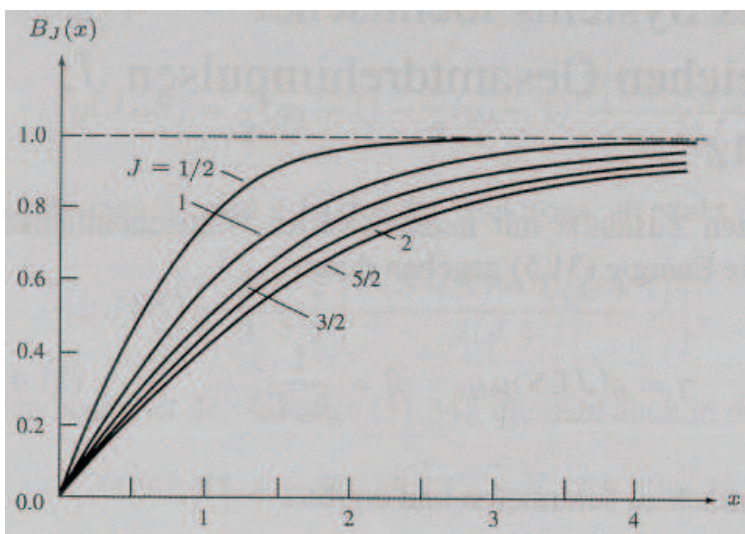


Abb. 5.7: Darstellung der Brillouin-Funktion $B_J(x)$ für einige Werte des Gesamtdrehimpulses J [aus Ashcroft, Mermin, *Festkörperphysik* (2001); Abb.31.1].

Berechnung von $B_J(x)$

$$\frac{M_z}{N} = \langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{-J}^J m_j g \mu_B e^{\alpha m_j}}{\sum_{-J}^J e^{\alpha m_j}}; \quad \alpha = \frac{g \mu_B B}{k_B T}$$

mit $k = m_j + J$

$$\begin{aligned} \sum_{m_j=-J}^J e^{\alpha m_j} &= e^{\alpha J} \sum_{k=0}^{2J} e^{-\alpha k} = e^{\alpha J} \frac{1 - e^{-(2J+1)\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} \\ &= \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}} \left[e^{(J+\frac{1}{2})\alpha} - e^{-(J+\frac{1}{2})\alpha} \right]}{e^{-\frac{\alpha}{2}} (e^{\frac{\alpha}{2}} - e^{-\frac{\alpha}{2}})} = \frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha}{\sinh \frac{\alpha}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \frac{\mu_B g \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha}{\sinh \frac{\alpha}{2}} \right]}{\frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha}{\sinh \frac{\alpha}{2}}} \\ &= \mu_B g \frac{\sinh \frac{\alpha}{2}}{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha} \left[\frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) \cosh \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha}{\sinh \frac{\alpha}{2}} - \frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha \cdot \frac{1}{2} \cosh \frac{\alpha}{2}}{\sinh^2 \frac{\alpha}{2}} \right] \\ &= \mu_B g \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha - \frac{1}{2} \coth \frac{\alpha}{2} \right] = \mu_B g J B_J(x) \end{aligned}$$

mit $x \equiv \alpha \cdot J$

$$\Rightarrow B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

Grenzfälle:

1. Sättigung: Für große Argumente $x \gg 1$ gilt $\coth x \rightarrow 1$

$$\Rightarrow B_J \approx \frac{2J+1}{2J} - \frac{1}{2J} = 1 = \text{const.}$$

2. Lineares Verhalten:

Für kleine Argumente $x \ll 1$ gilt in guter Näherung $\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \mu_B g \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{\left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha} + \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha}{3} \right) - \frac{1}{\alpha} - \frac{\alpha}{12} \right] \\ &= \mu_B g \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \alpha}{3} - \frac{1}{\alpha} - \frac{\alpha}{12} \right] = \mu_B g \frac{J(J+1)\alpha}{3} \\ &= \mu_B g \frac{(J+1)x}{3} \quad \text{oder} \quad B_J = \frac{J+1}{3J} x \propto x \end{aligned}$$

Grenzfälle:1. Sättigung:

Für $x = gJ\mu_B B/k_B T \gg 1 \Leftrightarrow gJ\mu_B B \gg k_B T$ ist $B_J = 1$

Dann ist die thermische Energie so klein, dass jeder Atomrumpf vollständig durch das Magnetfeld ausgerichtet ist, d.h. die $M(B)$ -Kurve sättigt.

Für die Sättigungsmagnetisierung M_s gilt dann

$$M_s = NgJ\mu_B$$

Abschätzung:

sei $B = 1 \text{ T}$, dann wird die Sättigung erreicht wenn (mit $g = 2$)

$$T \ll \frac{g\mu_B B}{k_B} = \frac{2 \cdot 9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T} \cdot 1 \text{ T}}{1.4 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 1.3 \text{ K}$$

also nur bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern

2. Curie-Gesetz:

Praktisch relevant ist das entgegengesetzte Limit:

$x = gJ\mu_B B/k_B T \ll 1 \Leftrightarrow gJ\mu_B B \ll k_B T$

Analog zu obiger Abschätzung ist dieses gültig (wieder mit $g = 2$) wenn

$$B \ll \frac{k_B T}{g\mu_B} = \frac{1.4 \times 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}{2 \cdot 9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T}} \cdot \frac{T}{300 \text{ K}} = 225 \text{ T} \cdot \frac{T}{300 \text{ K}}$$

d.h. bei R.T. selbst in relativ großen Magnetfeldern

In diesem Limit folgt dann mit $B_J = \frac{J+1}{3J}x = \frac{J+1}{3J} \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$ das mittlere magnetische Moment

$$\langle \mu_z \rangle = gJ\mu_B \cdot B_J = \frac{p^2 \mu_B^2}{3k_B T} B \quad (5.33)$$

mit der *effektiven Anzahl Bohrscher Magnetonen* $p \equiv g\sqrt{J(J+1)}$

und mit $M = N\langle \mu_z \rangle$ die **Suszeptibilität**

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{Np^2 \mu_B^2 \mu_0}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T} \quad \text{''Curie-Gesetz''} \quad (5.34)$$

mit der *Curie-Konstanten* C

Spezialfall: "2-Niveau-System"

für den oben bereits erwähnten Fall eines Elektrons mit nur zwei Zuständen ($J = \frac{1}{2}$; $m_j = \pm\frac{1}{2}$) gilt

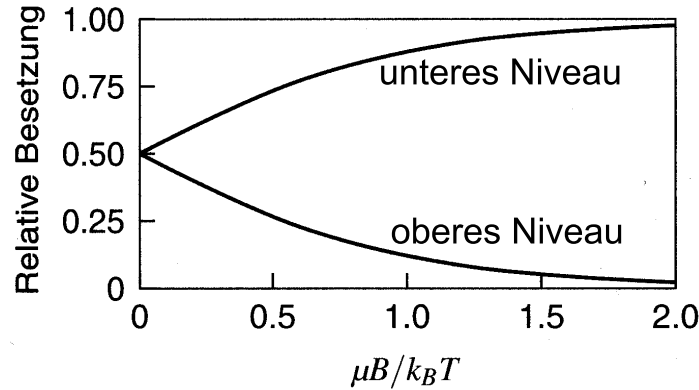


Abb. 5.8: Relative Besetzungszahlen eines 2-Niveau-Spinsystems im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T und Magnetfeld B . Das magnetische Moment ist proportional zur Differenz beider Kurven [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.3].

$$M = N\mu_B g \cdot \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}}{e^{\frac{x}{2}} + e^{-\frac{x}{2}}} = N\mu_B g \frac{1}{2} \tanh \frac{x}{2}, \quad x = g\mu_B B/k_B T$$

mit $g = 2$ (Spin!) \Rightarrow

$$M = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

Für $x \ll 1$ gilt $\tanh x \approx x$

$$\Rightarrow \chi = \frac{N\mu_B^2 \mu_0}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad (5.35)$$

(mit $p^2 = 3$)

Vergleich:

Die paramagnetische Suszeptibilität nach (5.34) bzw. (5.35) ist bei R.T. typischerweise um einen Faktor 500 größer als die zuvor abgeleitete Larmorsche diamagnetische Suszeptibilität.

Sind also Atomrümpfe mit teilweise gefüllten Schalen und mit von null verschiedenem J vorhanden

\Rightarrow paramagnetischer Beitrag dominiert über den diamagnetischen Beitrag der übrigen gefüllten Schalen.

Experimentelle Ergebnisse:

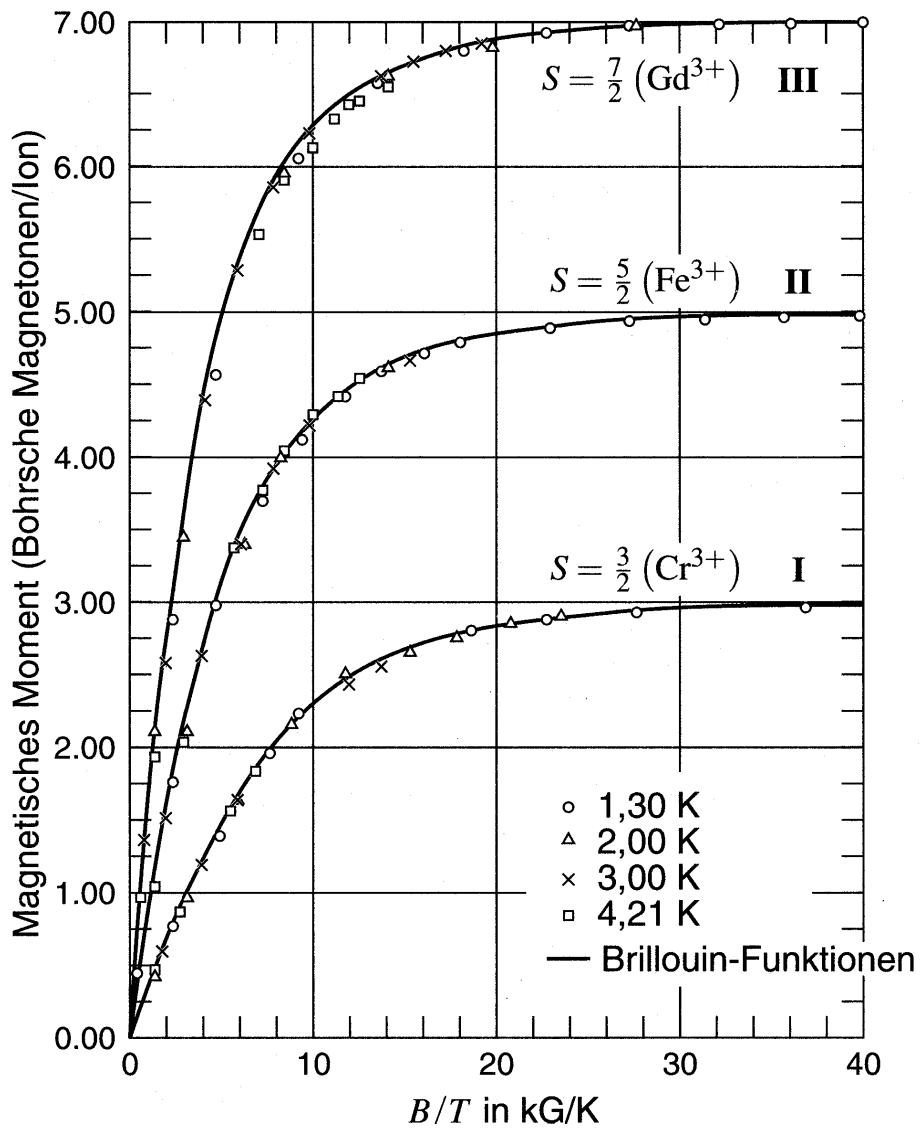


Abb. 5.9: Abhängigkeit des magnetische Moments von B/T für kugelförmige Proben aus (I) Kalium-Chrom-Alaun, (II) Eisen-III-Alaun und (III) Gadolinium-Sulfat-Oktahydrat. Bei 1.3 K und etwa 5 T wird eine 99.5%ige magnetische Sättigung erreicht (Nach W.E. Henry) [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.4].

Ionen der seltenen Erden

Die Ionen der seltenen Erden (Lanthaniden) sind sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Grund: 3-wertige Ionen besitzen alle dieselbe $5s^25p^6$ -Konfiguration der äußersten Elektronenschale (wie neutrales Xenon)

Die $4f$ -Schale wird von Ce ($4f^1$) bis Lu ($4f^{14}$) aufgefüllt.

(sehr ungewöhnliche Eigenschaft – selbst in den Metallen bleibt die $4f$ -Schale unverseht → behält seine atomaren Eigenschaften)

→ Ionenradien nehmen stetig ab (von 1.11 Å für Cer bis 0.94 Å für Ytterbium) \cong *Lanthaniden-Kontraktion*

Die $4f$ -Elektronen sind wesentlich für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich.

Unterschiedliches magnetisches Verhalten folgt aus der unterschiedlichen Anzahl an $4f$ -Elektronen

Messung von $M(B/T)$ liefert die effektive Magnonenzahl p und erlaubt Vergleich mit der Theorie (mit g -Faktoren aus Landé-Gl. und den Hundschen Regeln zur Besetzung des Grundzustandes im Atom²)

| Ion | Konfiguration | J | $p = \sqrt{J(J+1)}g$ | p gemessen |
|------------------|------------------|------|----------------------|------------|
| Ce ³⁺ | $4f^15s^2p^6$ | 5/2 | 2.54 | 2.4 |
| Pr ³⁺ | $4f^25s^2p^6$ | 4 | 3.58 | 3.5 |
| Nd ³⁺ | $4f^35s^2p^6$ | 9/2 | 3.62 | 3.6 |
| Sm ³⁺ | $4f^55s^2p^6$ | 5/2 | 0.84 | 1.5 |
| Eu ³⁺ | $4f^65s^2p^6$ | 0 | 0 | 3.4! |
| Gd ³⁺ | $4f^75s^2p^6$ | 7/2 | 7.94 | 8.0 |
| Dy ³⁺ | $4f^95s^2p^6$ | 15/2 | 9.59 | 9.5 |
| Yb ³⁺ | $4f^{13}5s^2p^6$ | 7/2 | 4.54 | 4.5 |

Bemerkungen:

• **Herleitung** von $M(B)$ und χ "mikroskopisch" sauber **unter den Annahmen:**

- (i) Grundzustand für $B = 0$ $(2J + 1)$ -fach entartet – Entartung wird durch $B \neq 0$ aufgehoben → therm. Besetzung nach Boltzmann-Statistik
(d.h. Einfluss (therm. Besetzung) von höherenergetischen Zuständen wurde vernachlässigt)
- (ii) keine Wechselwirkung der Ionen untereinander
→ für Reihe von Ionen der Seltenen Erden sehr gut erfüllt
⇒ gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem p (s.Tab.)

• **Abweichungen:**

- bei Eu³⁺ und Sm³⁺ ausgeprägt (siehe Tabelle):
weitere (höhere) Niveaus nahe Grundzustand müssen berücksichtigt werden
(da Abstände bei R.T. im Vergleich zu $k_B T$ nicht groß sind)
- bei Ionen der Eisengruppe (s.u.)

²siehe z.B. Ashcroft, Mermin *Festkörperphysik* (2001), S.824ff.

Ionen der Eisengruppe (z.B. Fe^{3+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ...):

Tabelle 5.2: effektive Magnetonzahlen für Ionen der Eisengruppe [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Tab.14.02].

| Ion | Konfiguration | Grundterm | p (berechnet) = $g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ | p (berechnet) = $2[S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$ | p (exp) ^a |
|-------------------------------------|---------------|---------------|--|--|------------------------|
| Ti^{3+} , V^{4+} | $3d^1$ | ${}^2D_{3/2}$ | 1,55 | 1,73 | 1,8 |
| V^{3+} | $3d^2$ | 3F_2 | 1,63 | 2,83 | 2,8 |
| Cr^{3+} , V^{2+} | $3d^3$ | ${}^4F_{3/2}$ | 0,77 | 3,87 | 3,8 |
| Mn^{3+} , Cr^{2+} | $3d^4$ | 5D_0 | 0 | 4,90 | 4,9 |
| Fe^{3+} , Mn^{2+} | $3d^5$ | ${}^6S_{5/2}$ | 5,92 | 5,92 | 5,9 |
| Fe^{2+} | $3d^6$ | 5D_4 | 6,70 | 4,90 | 5,4 |
| Co^{2+} | $3d^7$ | ${}^4F_{9/2}$ | 6,63 | 3,87 | 4,8 |
| Ni^{2+} | $3d^8$ | 3F_4 | 5,59 | 2,83 | 3,2 |
| Cu^{2+} | $3d^9$ | ${}^2D_{5/2}$ | 3,55 | 1,73 | 1,9 |

^aRepräsentative Werte

experimentelle Beobachtung:

oft gilt $p \approx g\sqrt{S(S+1)}$ → "ausgelöschter Bahndrehimpuls \vec{L} "

Grund:

für Magnetismus verantwortlich ist die äußere $3d$ -Schale (bei seltenen Erden ist dies die $4f$ -Schale, die tief innerhalb des Ions liegt – unter der $5s$ - und $5p$ -Schale)

→ Einfluss benachbarter Ionen → inhomogenes elektrisches **Kristallfeld**:

- (i) Aufheben der Kopplung zwischen \vec{L} und \vec{S}
⇒ Zustände sind nicht mehr durch J -Werte charakterisiert
- (ii) Die $2L + 1$ Unterniveaus zu gegebenem L (im freien Ion entartet)
sind im Kristallfeld aufgespalten (s. Abb.5.10)
⇒ Beitrag der Bahnbewegung zum magn. Moment ist reduziert.

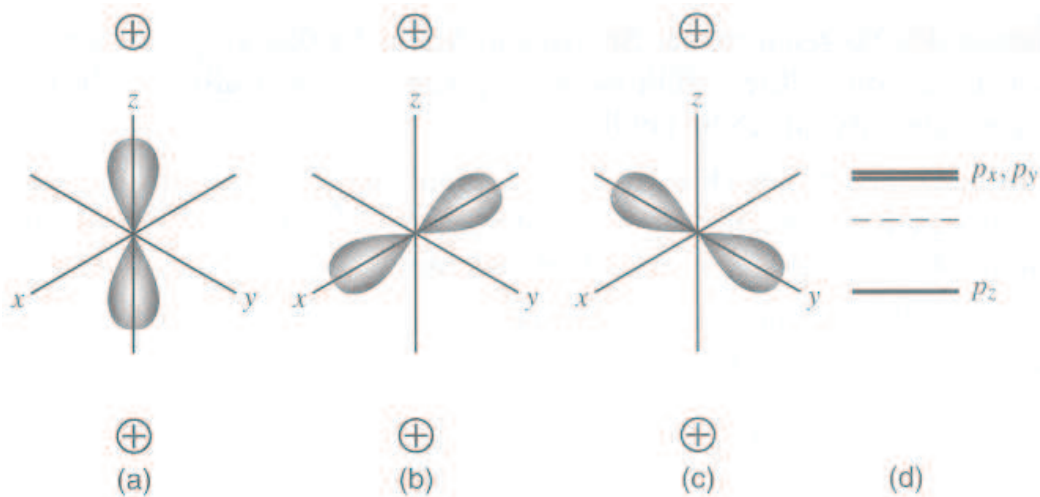


Abb. 5.10: Ein Atom mit Bahndrehimpuls $L = 1$ befindet sich im einachsigen Kristallfeld der beiden positiven Ionen auf der z -Achse. Im freien Atom haben die Zustände mit $m_L = \pm 1, 0$ gleiche Energie – sie sind entartet. Im Kristall hat das Atom eine geringere Energie, wenn die Elektronenwolke (p_z -Orbital) den positiven Ionen nahe ist [wie in (a)] [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.06].

weitere Bemerkungen:

- Curie-Gesetz $\chi \propto \frac{1}{T}$ eignet sich zur Thermometrie!
(Voraussetzung: $\mu B \ll k_B T$)
→ interessant bei tiefen Temperaturen
im Zusammenhang mit magnetischen Kernmomenten
bei genügend tiefen Temperaturen sind die elektronischen Momente ausgerichtet
(Energieaufspaltung $\sim \mu_B B$) die Kernmomente aber noch nicht,
d.h. nur diese machen einen Beitrag zur T -Abhängigkeit
- Kernparamagnetismus:
 $m_{Kern} \approx 10^3 m_{Elektron} \Rightarrow \chi_{Kern} \approx 10^{-6} \chi_{Elektron}$
- Weitere Arten des Paramagnetismus:
 - **Van Vleck'scher Paramagnetismus** bei Molekülkristallen:
Berücksichtigt Wechselwirkung mit höheren Energieniveaus in quantenmechanischer Störungstheorie 2. Ordnung; bei Molekülkristallen besonders wichtig, da starker Überlapp zwischen Niveaus durch Störungsglied $-\vec{\mu} \vec{B}$;
 - **Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen** (s.u.)

Diese Anteile: T -unabhängig

Anwendung von Paramagneten:**Kühlung durch "Adiabatische Entmagnetisierung"**

Vorbemerkung: Einige Kühlverfahren:

- bis 77K: flüssiges N_2
- bis 4.2K: flüssiges 4He
- $\sim 1K$: Abpumpen von flüssigem 4He
- $\sim 0.2K$: Abpumpen von flüssigem 3He
- \sim einige mK: - 3He - 4He -Entmischung ($\hat{=}$ "Verdampfen" von 3He in 4He)
- Adiabatische Entmagnetisierung (Elektronensystem)
- \sim einige μK : - Adiabatische Kernentmagnetisierung (z.B. Kupfer)
- optische Verfahren (Laserkühlung) für einige 10^6 Atome

adiabatischen Entmagnetisierung

war die erste Methode, mit der Temperaturen weit unterhalb 1 K erreicht wurden ($T < 1 \text{ mK}$)

Vorschlag: Debye (1926) und Giauque (1927)

erste Realisierung: 1933

wichtige Materialien:

Ionen der Eisen-Gruppe und der Seltenen Erden

(Paramagnetismus aufgrund der magnetischen Momente der Elektronen in den unvollständig gefüllten $3d$ - oder $4f$ -Schalen)

Bsp: CMN (Cer-Magnesium-Nitrat) – $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Prinzip:

Entropieerniedrigung eines Systems mit magnetischen Momenten durch Anlegen eines Magnetfeldes (Ausrichten der Momente \rightarrow reduziert "Unordnung")

Entropie nimmt in paramagnetischen Systemen auch bei T -Erniedrigung ab, da sich dann mehr Momente ausrichten (wegen Boltzmann-Faktor).

Nach Ausrichten der Momente im Magnetfeld:

- Entfernen des Magnetfeldes, zunächst **ohne** Entropieänderung
 \rightarrow die Ordnung des Spinsystems entspricht einer tieferen Temperatur T_{spin}
 (als derselbe Ordnungsgrad bei Anwesenheit des Feldes)
- Entmagnetisierung der Probe
 (Anstieg der Unordnung des Spinsystems) bei konstanter Gesamtentropie
 \Rightarrow Entropie-Fluss von Gitter in das Spinsystem

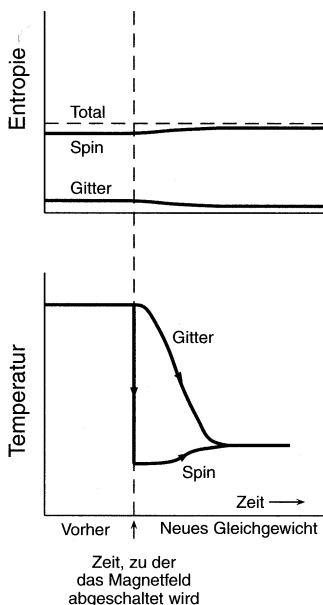


Abb. 5.11: Während der adiabatischen Entmagnetisierung bleibt die Gesamtentropie der Probe konstant. Um eine effektive Kühlung zu erreichen, sollte die Anfangsentropie des Gitters klein sein im Vergleich zur Entropie des Spinsystems [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.07].

Spinentropie eines Systems aus N Ionen

jedes Ion mit Spin S (ergibt $2S + 1$ mögliche Zustände):

sei T hinreichend groß, d.h. $k_B T \gg E_{int} \equiv k_B \Delta$

(E_{int} ist Wechselwirkungsenergie die zu Spinausrichtung führt)

→ Spinsystem völlig ungeordnet

Definition für Entropie σ :

für ein System mit G möglichen Zuständen gilt

$$\sigma = k_B \ln G$$

bei hoher Temperatur:

alle $2S + 1$ Zustände eines jeden Ions sind etwa gleich stark besetzt.

→ G ist die Anzahl der Möglichkeiten N Spins auf $2S + 1$ Zustände zu verteilen

$$\Rightarrow G = (2S + 1)^N$$

dann ist die Spinentropie

$$\sigma_s = k_B \ln(2S + 1)^N = N k_B \ln(2S + 1) \quad (5.36)$$

Anlegen eines Magnetfeldes B :

die $2S + 1$ Zustände werden energetisch getrennt

⇒ tiefer liegende Niveaus werden stärker besetzt (Ausrichten der Spins)

⇒ Entropie sinkt

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände $m = -S, \dots, +S$ ist proportional zu $\exp(-E_m/k_B T)$ mit der Energie $E_m = -m g \mu_B B$ im Magnetfeld B

$$\Rightarrow \sigma = \sigma(B/T)$$

Temperaturverlauf der Entropie:

- Vorkühlung auf ca. 1 K
 - Spinentropie überwiegt gegenüber Gitterentropie
- weiteres Abkühlen:
 - Entropie bleibt $\approx const$ solange kein magnetischer Ordnungsprozess einsetzt (also solange $T \gg \Delta$)
- unterschreitet $k_B T$ die Wechselwirkungsenergie $E_{int} = k_B \Delta$
 - ⇒ Einsetzen magnetischer Ordnung
 - ⇒ starker Abfall der Spinentropie
 - (limitiert die tiefste Temperatur, die durch adiabatische Entmagnetisierung erreicht werden kann)
 - Reduktion der Wechselwirkung ("Verdünnung" des paramagnetischen Anteils) kann diese Grenztemperatur weiter nach unten schieben
- im B -Feld fällt die Entropie wegen der induzierten magnetischen Ordnung bereits bei höheren Temperaturen auf sehr kleine Werte

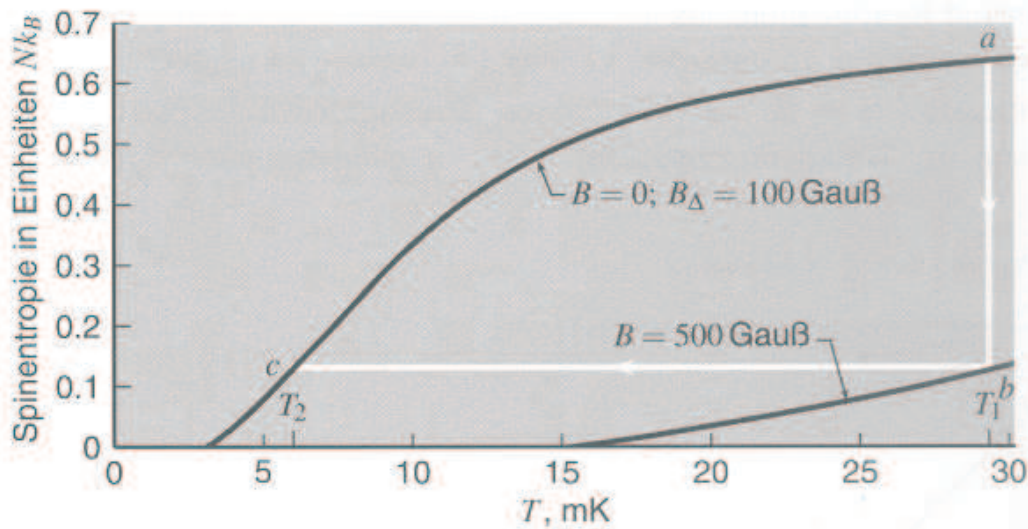


Abb. 5.12: Entropie eines Spin-1/2-Systems als Funktion der Temperatur. Für das statistisch sich ändernde Magnetfeld B_{Δ} ist ein Wert von 100 Gauß angenommen. Die Probe wird entlang ab isotherm magnetisiert und danach thermisch isoliert. Das Ausschalten des äußeren Magnetfeldes erfolgt entlang bc . Der Übersichtlichkeit der Abbildung halber wurden Anfangstemperatur T_1 und Stärke des äußeren Magnetfeldes geringer angenommen als in der Praxis üblich. [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.08].

Schritte beim adiabatischen Entmagnetisieren

(s. Abb.5.12)

1. Vorkühlung bis $T_1 \approx 1 \text{ K}$ in Feld $B = 0 \quad \rightarrow a$
2. Feld einschalten ($B \sim 1 - 5 \text{ T}$) bei $T = \text{const.} \rightarrow \sigma$ sinkt $\rightarrow b$
(isotherme Magnetisierung \rightarrow Entropieabnahme)
3. Probe thermisch isolieren
4. Feld abschalten bei $\sigma = \text{const}$
 $\rightarrow T_{\text{spin}}$ sinkt
 Übertragung $T_{\text{spin}} \rightarrow T_{\text{gitter}}$
 durch Spin-Gitter Wechselwirkung $\Rightarrow T_2 \quad \rightarrow c$

Abschätzung der erreichbaren Temperatur

Minimales Feld $B_{\text{ext}} = 0$, internes Feld $B_{\Delta} = E_{\text{int}}/\mu_B$

\Rightarrow bei $B_{\text{ext}} = 0$: $\sigma \left(\frac{B_{\Delta}}{T} \right)$

bei $B_{\text{ext}} \gg B_{\Delta}$: $\sigma \left(\frac{B_{\text{ext}}}{T} \right)$

Feld abschalten bei $\sigma = \text{const.}$:

$$\sigma \left(\frac{B_{\text{ext}}}{T_1} \right) = \sigma \left(\frac{B_{\Delta}}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{B_{\text{ext}}}{T_1} = \frac{B_{\Delta}}{T_2}$$

$$T_2 = T_1 \frac{B_\Delta}{B_{ext}} \quad \text{im Spinsystem}$$

- Für $B_\Delta = 10\text{mT}$, $T_1 = 1\text{K}$, $B_{ext} = 1\text{T} \Rightarrow T_2 = 10\text{mK}$ (erreichbar durch CMN)

Kernentmagnetisierung

Kernmomente und ihre Wechselwirkungen sind wesentlich schwächer als die elektronischen Momente $\rightarrow B_\Delta$ klein

\Rightarrow noch tiefere Temperaturen erreichbar

Nach Abkühlen durch CMN

\Rightarrow Kernentmagnetisierung mit $B_\Delta = 0.3\text{mT}$, $T_1 = 10\text{mK}$, $B_{ext} = 3\text{T} \Rightarrow T_2 = 1\mu\text{K}$ (muß noch auf das Gitter übertragen werden)

Erreichte Werte: bis $\sim 300\text{pK}$ im Spinsystem von Rhodium
 $\lesssim 1\mu\text{K}$ im Gitter von Cu

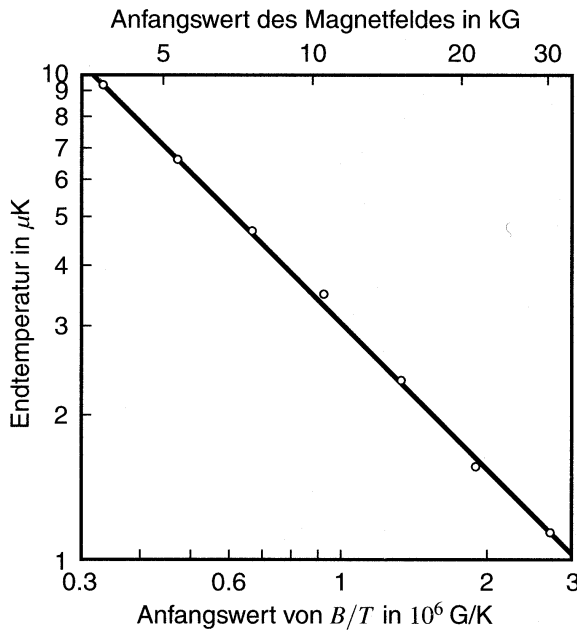


Abb. 5.13: Kernentmagnetisierung von Kupferkernen im Metall bei einer Anfangstemperatur von 0.012 K und verschiedenen Anfangsfeldstärken (Nach M.V.Hobden und N.Kurti) [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.09].

Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen

Bisher hatten wir nur den magnetischen Beitrag lokalisierter Momente berücksichtigt (→ Isolatoren)

Nun:

Betrachte freies Elektronengas:

Abschätzung der Suszeptibilität mit dem Curie-Gesetz $\chi = N\mu_B^2\mu_0/k_B T$ (5.35):

Mit

$$\left. \begin{array}{l} N \approx 10^{22} \text{cm}^{-3} \\ \mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \\ k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{bei R.T.: } \chi \approx 3 \cdot 10^{-4}$$

experimentelle Beobachtung:

- χ bei R.T. nur ca. 10^{-6}
- M , bzw. χ ist unabhängig von T

W. Pauli (1927) → **Fermi-Dirac-Statistik** berücksichtigen

Entscheidend bei der Bestimmung der relativen Besetzung

(e^- -Spin parallel oder antiparallel zum \vec{B} -Feld)

des 2-Niveau-Systems:

nur e^- aus dem Energiebereich $k_B T$ um die Fermi-Energie ϵ_F können ihre Spinrichtung infolge thermische Anregung ändern !!

(bei allen anderen Zuständen sind unterhalb ϵ_F jeweils beide Spinrichtungen besetzt)

⇒ Verringerung der Suszeptibilität um Faktor $k_B T/\epsilon_F = T/T_F$

- mit $T_F \approx 10^4$ K ist damit die Suszeptibilität χ bei R.T. auf ca. 3% reduziert

- T -Abhängigkeit in M , bzw. χ fällt weg wegen

$$\chi \approx \frac{k_B T}{\epsilon_F} \cdot \frac{N\mu_B^2\mu_0}{k_B T} = \frac{N\mu_B^2\mu_0}{\epsilon_F}$$

Quantitative Betrachtung

Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität eines freien e^- -Gases für $k_B T \ll \epsilon_F$

sei ϵ die Energie bei $B = 0$

(Entartung der Zustände mit Spin- \uparrow und Spin- \downarrow)

Die Fermi-Verteilungsfunktion $f(\epsilon)$ und die Zustandsdichte $D(\epsilon)$ des freien e^- -Gases sind

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1}; \quad D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} \cdot \epsilon^{1/2}$$

bei $B \neq 0$ wird die Entartung der e^- mit entgegengesetztem Spin aufgehoben, d.h.

- Energieabsenkung für Spin- \uparrow (parallel B -Feld) $\epsilon \rightarrow \epsilon^\uparrow = \epsilon - \mu_B B$

- Energieerhöhung für Spin- \downarrow (antiparallel B -Feld) $\epsilon \rightarrow \epsilon^\downarrow = \epsilon + \mu_B B$

\Rightarrow Konzentration N^\uparrow (für Spin- \uparrow - e^-) und N^\downarrow (für Spin- \downarrow - e^-):

$$N_\uparrow = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) D(\epsilon + \mu_B B) \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu_B B \cdot D(\epsilon_F)$$

$$N_\downarrow = \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) D(\epsilon - \mu_B B) \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) - \frac{1}{2} \mu_B B \cdot D(\epsilon_F)$$

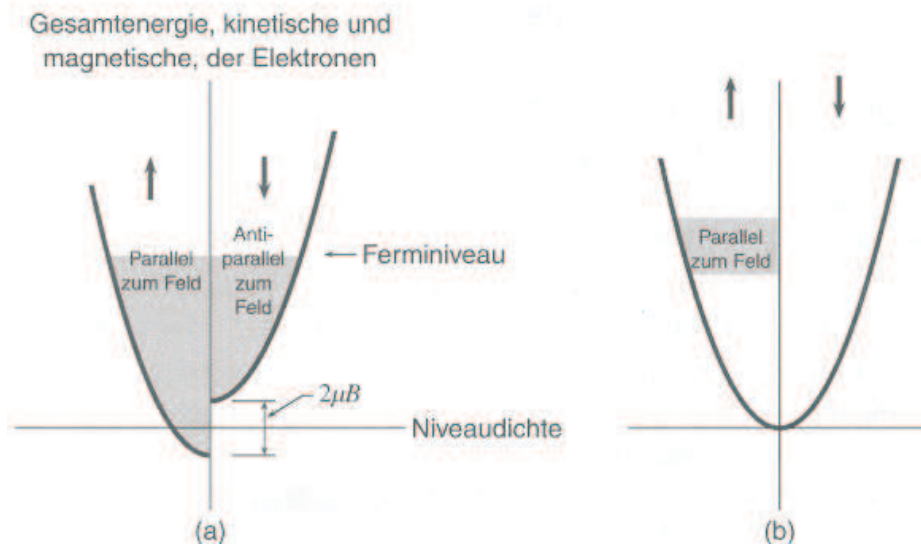


Abb. 5.14: Paulischer Paramagnetismus bei 0 K; die Zustände in den schattierten Bereichen in (a) sind besetzt. Die Zahl der Elektronen in den Bändern mit Spin nach "unten" und nach "oben" stellt sich so ein, daß beide bis zum Fermi-Niveau ϵ_F besetzt sind. Das chemische Potential (Fermi-Niveau) ist für Elektronen mit Spin nach "unten" oder Spin nach "oben" gleich. In (b) ist der Überschuss von Elektronen mit Spin nach "oben" im Magnetfeld eingezeichnet. [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.10].

Mit $D(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}$ gilt dann für die Magnetisierung

$$\begin{aligned} M_{para} &= \mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \\ &\approx \mu_B^2 B D(\epsilon_F) \\ &= \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} B \quad \text{für } k_B T \ll \epsilon_F \end{aligned} \quad (5.37)$$

Mit $\chi = \mu_0 M/B$ folgt dann die paramagnetische **Paulische Spinsuszeptibilität** der Leitungselektronen zu

$$\chi_{para} = \frac{3N\mu_B^2\mu_0}{2k_B T_F} \quad (5.38)$$

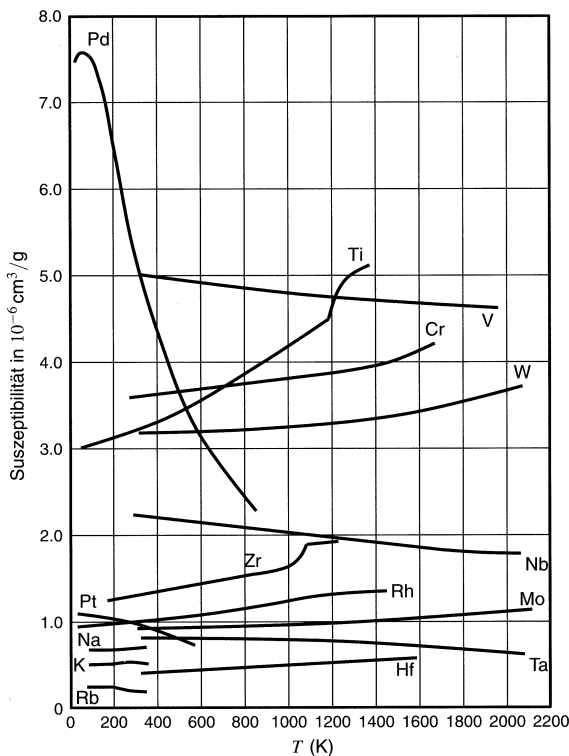
Noch zu berücksichtigen (nach Landau):

Kopplung der Bahnbewegung der e^- an das B -Feld
→ diamagnetisches Moment der Leitungselektronen;

$$M_{dia} = -\frac{1}{3}M_{para}$$

⇒ gesamte Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B; \quad \chi = \frac{N\mu_B^2\mu_0}{k_B T_F} \quad \text{unabh. von } T \quad (5.39)$$



Vergleich mit Experiment

→ weitere Beiträge:

- Diamagnetismus der Ionenrümpfe
- Bandeffekte
z.B. zeigen Übergangsmetalle (nicht abgeschlossene innere e^- -Schalen) meist erheblich höheres χ als Alkalimetalle (Na, K, Rb)
→ hohe Zustandsdichten (auch durch Messungen der elektronischen Wärmekapazität bestätigt)
- Elektron-Elektron-Wechselwirkung (z.B. in Na: ca. 75% Erhöhung der Spinsuszeptibilität)

Abb. 5.15: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Metallen. [aus Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.14.11].