

14. Diamagnetism och paramagnetism

[HH 7, Kittel 14, AM 13]

14.1. Allmänt

Ett materials magnetism kan klassificeras i två huvudkategorier; material som är magnetiska endast vid ett yttre magnetfält, och sådana som är permanent magnetiska. Den senare kategorin (ferromagnetism) behandlas i nästa kapitel.

Den första typen kan också definieras så att ämnets **magnetisering** \mathbf{M} är noll om inget yttre fält \mathbf{H} existerar. Oftast är den dessutom linjär vid små fält, och man kan skriva

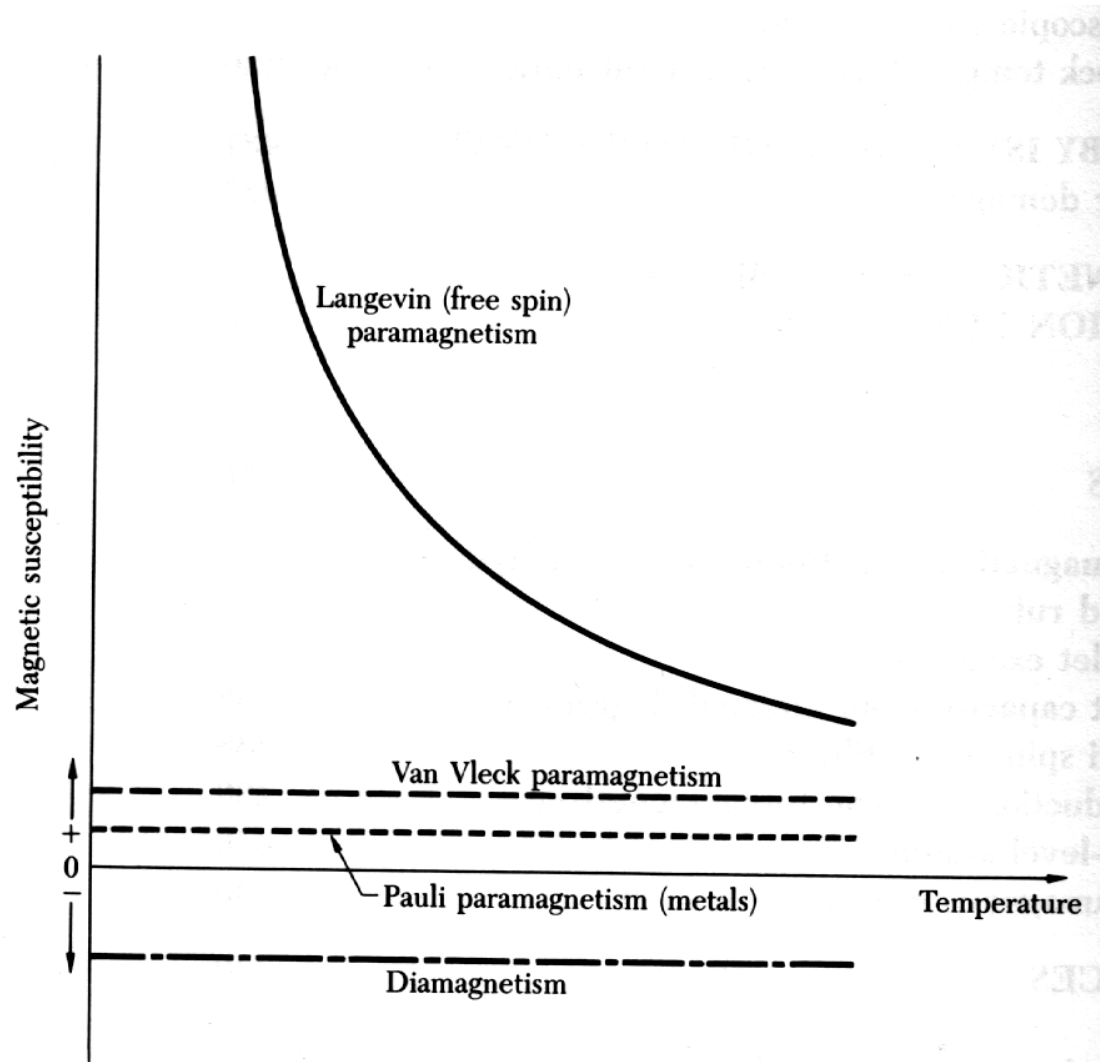
$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1)$$

där χ är den **magnetiska susceptibiliteten** (inte att blanda med den dielektriska susceptibiliteten χ som behandlades i förra kapitlet). \mathbf{M} har en klar fysikalisk tolkning; det ger tätheten av magnetiska dipolmoment i ett fast ämne.

De två huvudtyperna av icke-permanent magnetism är diamagnetism och paramagnetism. **Diamagnetism** karakteriseras av att ett material i ett yttre fält får en magnetisering som är motsatt riktad till fältet. **Paramagnetism** igen har en magnetism i samma riktning som fältet.

Oftast är diamagnetism en mycket svag effekt, med susceptibiliteter χ kring $\sim -10^{-5}$, medan

paramagnetism uppvisar χ -värden kring 10^{-3} [HH, MAOL]. Typiska tecken och temperaturberoende på de två effekterna illustreras här:



Vi förklarar i detta kapitel åtminstone kvalitativt hur alla olika typer av magnetism som illustreras i bilden uppkommer. Vi börjar med paramagnetism.

14.2. Paramagnetism

Paramagnetismen är en relativt stark effekt därför att den härrör sig från permanenta magnetiska dipolmoment innanför materialet.

Paramagnetism har observerats i ett brett Spektrum av material: [Kittel]

1. Atomer, molekyler och defekter som har ett udda antal elektroner. Exempel: fria natriumatomer, kväveoxid i gasfas, organiska fria radikaler, F-centra i jonkristaller.

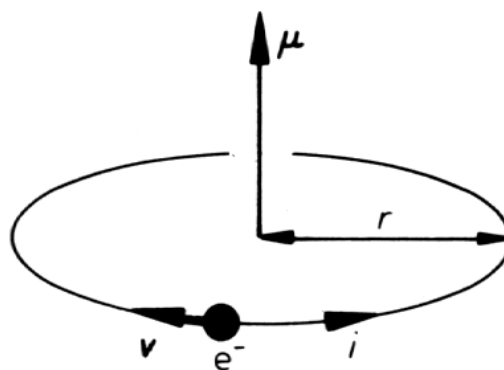
2. Fria atomer och elektroner med delvis fyllda inre elektronskal: transitionsmetallerna, joner med liknande elektronsstruktur som dessa. T.ex. Mn^{2+} , Gd^{3+} , U^{4+} .

3. Vissa föreningar med ett jämnt antal elektroner, t.ex. molekylärt syre.

4. Metaller

14.2.1. Ursprunget hos de permanenta dipolerna

Orsaken till att atomerna i ett material kan ha permanenta dipolmoment kan lätt förstås på basen av den klassiska atommodellen. Betrakta en elektron som rör sig cirkulärt runt en atom med en radie r , hastighet v .



Perioden τ är då givetvis

$$\tau = \frac{2\pi r}{v} \quad (2)$$

Denna elektron kan då förstås ha en ström

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{\tau} = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (3)$$

Enligt Ampere's lag i elektrodynamiken ger en ström i en slinga kring arean A upphov till ett magnetiskt dipolmoment

$$\boldsymbol{\mu} = IA \quad (4)$$

så vi får

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = -\frac{evr}{2} = -\frac{emvr}{2m} = -\frac{e\hbar\mathbf{l}}{2m} = -\mu_B\mathbf{l} \quad (5)$$

där vi har introducerat $\hbar\mathbf{l} = mvr$ som banimpulsmomentet ("angular momentum") för den roterande elektronen, samt Bohr-magnetonen

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (6)$$

som är bara en behändig enhet. Denna enkla beräkning stämmer också i en kvantmekanisk bild, då man tolkat $\hbar\mathbf{l}$ som banimpulsmoments-operatorn för elektronen.

Utöver detta magnetiska dipolmoment kommer det också ett dipolmoment från elektronernas spin, som är

$$\boldsymbol{\mu} = -g_0\mu_B\mathbf{S} \quad (7)$$

där den gyromagnetiska faktorn $g_0 \approx 2.00$. Med denna approximation kan man skriva en hel atoms magnetiska dipolmoment som

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (8)$$

där \mathbf{L} och \mathbf{S} är summan av atomens alla elektroners banimpulsmoment och spin.

I.o.m. att fyllda elektronskal uppvisar ett totalt rörelsemängdsmoment på 0, kommer permanenta dipolmoment för enskilda atomer att härröra sig främst från atomer med delvis fyllda energiskal, som transitionsmetallerna som har ofyllda $3d$ eller $4f$ - skal.

Om vi betraktar ett ofyllt elektronskal för en isolerad atom i ett svagt fält, bestäms de möjliga värden på \mathbf{L} , \mathbf{S} och $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ av **LS-koppling**. Den säger att skalets stationära tillstånd egentillstånd är \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 och \mathbf{J}^2 , och har egenvärden $L(L + 1)$, $S(S + 1)$ samt $J(J + 1)$.

Värdena som L , S och J kan anta ges av **Hunds regler**, som säger att värden bestäms av följande villkor:

- (1) S tar maximivärdet som tillåts av exklusions-principen - så många spin som möjligt skall vara lika riktade
- (2) L tar maximivärdet som är konsistent med detta S -värde - elektronerna har sina banimpulsmoment så nära parallella som möjligt.
- (3) $J = |L - S|$ för ett skal som är mindre än halvfullt och $J = L + S$ för ett skal som är mer än halvfullt.

Denna procedur illustreras i följande bild för V^{3+} och Fe^{2+} :

	V^{3+}		Fe^{2+}
Number of 3d electrons	2		6
Occupancy of states as given by Hund's rules	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	l_z $\begin{array}{c} 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{array}$
Hund's rule 1: determination of S . Make as many spins parallel as possible	$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ $= 1$		$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ $= 2$
Hund's rule 2: determination of L . Make $\sum l_z$ as large as possible	$L = \sum l_z$ $= 2 + 1 = 3$		$L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2$ $= 2$
Hund's rule 3: determination of J .	Shell less than half-full		Shell more than half-full
	$J = L - S = 2$		$J = L + S = 4$
Spectroscopic notation, $^{2S+1}L_J$	3F_2		5D_4

Fig. 7.2 Use of Hund's rules to calculate the quantum numbers S , L and J of the ground states of the V^{3+} and Fe^{2+} ions. The 3d shell has $l = 2$ so there are $2l + 1$ sublevels corresponding to $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ as indicated. In the spectroscopic notation, values of L of 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... are indicated by letters S, P, D, F, G, H, I, ...

Hunds regler (1) och (2) är följder av de mycket starka elektrostatiska (Coulomb-) krafterna inne i atomerna. Därmed kan de inte påverkas av magnetiska fält. Däremot är regel (3) en följd av spinban-växelverkan, dvs. magnetfältet som genereras av elektronernas rörelse inom atomen. Detta fält är av storleksordningen 10 T, så det finns en möjlighet att den tredje regeln påverkas av magnetfält av denna storleksklass.

Dessutom kan energiskillnaden mellan J -nivåerna vara av storleksordningen $k_B T$, så det är möjligt att olika nivåer än grundnivåerna är exciterade vid rumstemperatur. *Dessutom* kan Hunds tredje regel bryta ner i fasta ämnen p.g.a. den elektriska växelverkan mellan atomer.

14.2.2. Växelverkan av permanenta dipolmoment med yttre fält

Då vi nu har atomer med ett permanent dipolmoment, är nästa fråga hur de växelverkar med ett yttre magnetfält \mathbf{B} . Om vi väljer enligt den normala konventionen att \mathbf{B} är i z -riktningen, får man

$$H_P = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B \quad (9)$$

för energin H_P hos de atomära elektronerna. Denna växelverkan strävar till att orientera dipolerna med fältet.

Det enklaste sättet att beräkna effekten av H_P är att anta att det är en liten term, och använda första ordningens perturbationsteori.

Denna beräkning görs inte här, utan vi presenterar bara dess resultat. Resultatet säger att växelverkan med fältet (9) leder till att en jon som har $2J + 1$ olika J_z -tillstånd, kommer de ursprungligen degenererade energierna att delas upp på tillstånden

$$E_P = \langle H_P \rangle = g\mu_B J_z B \quad (10)$$

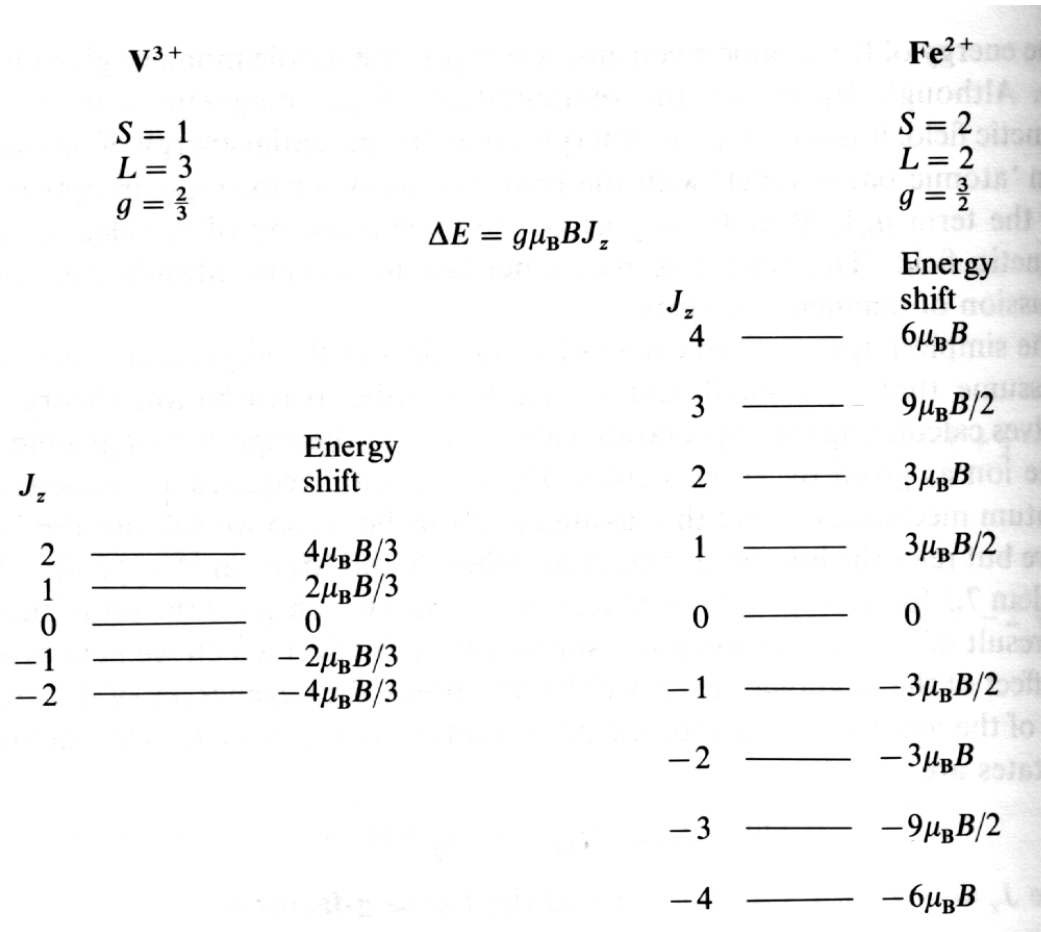
där $J_z = -J, \dots, -1, 0, 1, \dots, J$, och där g är **Landé's g-faktor**

$$g = \frac{3}{2} - \frac{L(L + 1) - S(S + 1)}{2J(J + 1)} \quad (11)$$

Vi har alltså nu $2J + 1$ energinivåer med lika avstånd från varandra, och jonen beter sig som om den skulle ha ett *effektivt* magnetiskt moment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (12)$$

Landé's g -faktor ger antalet Bohr-magnetoner som är associerade med det effektiva momentet. Detta illustreras i följande bild för V^{3+} och Fe^{2+} :



Det minsta värdet motsvarar den bästa möjliga ordningen av μ_{eff} med \mathbf{B} : $J_z = -J$.

14.2.3. Beräkning av paramagnetisk magnetisation i icke-metaller

Det som härleddes ovan gällde allt för fria joner, inte nödvändigtvis fasta ämnen. Vi fortsätter nu med beräkningen av paramagnetism under antagandet att t.ex. jonerna i salter beter sig som om de vore fria atomer, och ser om vi får korrekta resultat.

Ifall de permanenta dipolerna i ett fast ämne beter sig självständigt från varandra, kan den relativa ockupationen av olika nivåer beräknas med en Boltzmannfaktor

$$e^{-E_P/k_B T} = e^{+\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{B}/k_B T} = e^{-g\mu_B B J_z/k_B T} \quad (13)$$

Då kontributionen av en atom till magnetisationens z -komponent nu är $-g\mu_B J_z$, blir nettomagnetisationen från N magnetiska moment nu

$$M = \frac{N \sum_{J_z=-J}^{+J} -g\mu_B J_z e^{-g\mu_B B J_z/k_B T}}{\sum_{J_z=-J}^{+J} e^{-g\mu_B B J_z/k_B T}} \quad (14)$$

Detta kan beräknas på liknande sätt som vi gjorde i kapitel 6 (sid 25-) för värmekapaciteten för en harmonisk oskillator, genom att notera att vi kan skriva om M som

$$M = -\frac{Nk_B T^2}{B} \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_B = -\frac{Nk_B T^2}{B} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_B \quad (15)$$

där

$$Z = \sum_{J_z=-J}^{+J} e^{-g\mu_B B J_z / k_B T} \quad (16)$$

är partitutionsfunktionen för dipolen. Z kan beräknas genom att skriva om

$$Z = \sum_{J_z=-J}^{+J} e^{-g\mu_B B J_z / k_B T} = e^{g\mu_B B J / k_B T} \sum_{J_z=0}^{2J} e^{-g\mu_B B J_z / k_B T} = e^x \sum_{J_z=0}^{2J} e^{-J_z x / J} \quad (17)$$

som ju är en geometrisk serie med $2J + 1$ termer, där

$$x = \frac{g\mu_B B J}{k_B T} \quad (18)$$

är ett dimensionslöst mått på magnetfältet. Genom att beräkna summan av den geometriska serien

får vi

$$Z = \frac{e^x \left(1 - e^{-(2J+1)x/J}\right)}{1 - e^{-x/J}} = \frac{\sinh \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right]}{\sinh \left(\frac{x}{2J} \right)} \quad (19)$$

(bevis av mellanstegen lämnas som räkneövning).

Genom att sedan sätta in ekv. (19) i ekvation (15) får man

$$M = -\frac{Nk_B T^2}{B} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right) = Ng\mu_B J B_J(x) \quad (20)$$

där vi introducerat den s.k. Brillouin-funktionen

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (21)$$

(bevis av mellanstegen lämnas som räkneövning).

För $x \ll 1$, dvs. små fält eller höga temperaturer, kan vi använda Taylorserien för \coth

$$\coth u = \frac{1}{u} + \frac{u}{3} + \dots \quad (22)$$

så

$$B_J(x) \approx \frac{2J+1}{2J} \left(\frac{2J}{(2J+1)x} + \frac{(2J+1)x}{6J} \right) - \frac{1}{2J} \left(\frac{2J}{x} + \frac{x}{6J} \right) \quad (23)$$

$$= \frac{1}{x} + \frac{(2J+1)(2J+1)x}{12J^2} - \frac{1}{x} - \frac{x}{12J^2} \quad (24)$$

$$= \frac{(4J^2 + 4J + 1 - 1)x}{12J^2} \quad (25)$$

$$= \frac{(J+1)x}{3J} \quad (26)$$

och därmed

$$M = N g \mu_B J \frac{(J+1) g \mu_B B J}{3J k_B T} = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1) B}{3k_B T} \quad (27)$$

Vi ser alltså att för svaga fält är M linjärt med B .

För stora x går $\coth(x)$ mot 1, och

$$B_J(x) \approx \frac{2J+1}{2J} \times 1 - \frac{1}{2J} \times 1 = 1 \quad (28)$$

Brillouinfunktionen ökar alltså linjärt för små x , men saturerar mot 1. Uttrycket (20) betar sig därmed kvalitativt på samma sätt för alla värden på J . Den ökar först linjärt, men saturerar sedan mot värdet

$$M_{\text{sat}} = Ng\mu_B J \quad \text{då } x \text{ är stort} \quad (29)$$

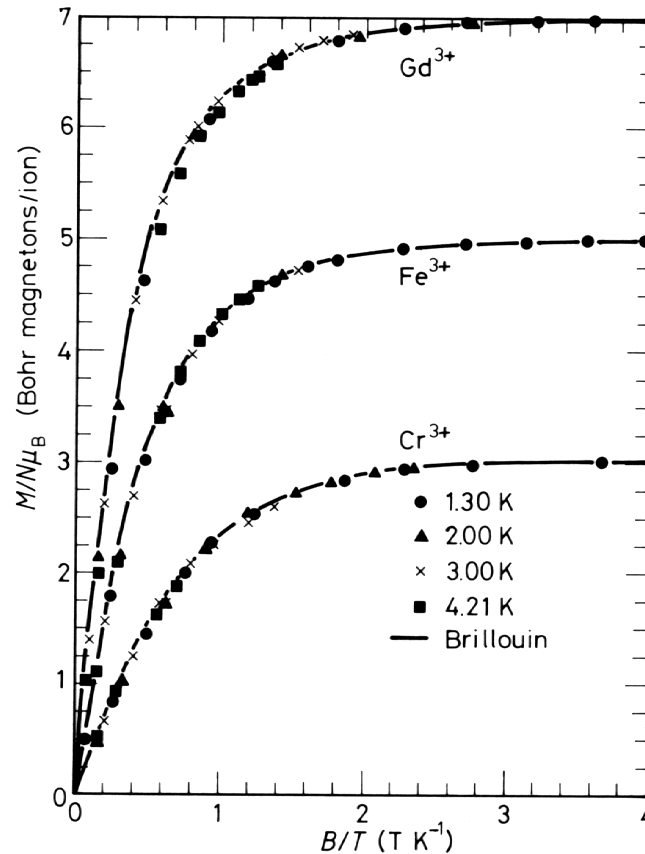
Detta värde är känt som **saturations-magnetisationen**. Detta tillstånd motsvarar alltså det att *alla dipoler är optimalt ordnade, alltså alla i fältets riktning*.

Förändringen mellan de två beteendena sker ungefär då $x = J$, dvs. då

$$\frac{g\mu_B B}{k_B T} \sim 1 \quad (30)$$

För $g = 1$ motsvarar detta ett fält av 450 T vid $T=300\text{K}$ eller 1.5 T vid $T=1\text{K}$. I.o.m. att 450 T är ett extremt magnetfält, betyder detta alltså att vid rumstemperatur kan man förvänta sig att vara i det linjära området.

Beteendet illustreras i följande bild:



Notera att M/μ_B är samma för olika temperaturer då den ritas mot B/T , vilket stämmer bra överens med förutspåelsen från ekvation (20), som ju säger att M är en funktion av $x \propto B/T$.

Om vi nu vill beräkna susceptibiliteten från ekvationerna ovan, bör vi notera att \mathbf{B} egentligen är

det lokala fältet vid varje atom inne i materialet, inte det externa fältet \mathbf{H} i ekvation (1). Men om magnetisationen inne i materialet är litet, kommer skillnaden inte att vara av betydelse, och $B \approx \mu_0 H$. Då får vi

$$\chi = \frac{M}{H} = \mu_0 \frac{M}{B} = \frac{N p^2 \mu_B^2 \mu_0}{3 k_B T} \quad (31)$$

där vi introducerat

$$p = g \sqrt{J(J+1)} \quad (32)$$

Ekvationen skrevs i denna form därför att samma ekvation kan härledas klassiskt för atomer med dipolmomentet $p\mu_0$, på liknande sätt som vi härledde ekvationen

$$\bar{p}_{||} \approx \frac{p^2 E_L}{3 k_B T} \quad (33)$$

för elektriska dipoler i dielektriska material i förra kapitlet. Fördelen med den kvantmekaniska beräkningen är naturligtvis den att faktorn p får en naturlig förklaring från atomernas elektronstruktur.

Ekvation (31) förklarar **Curies lag** för paramagneter, som säger att susceptibiliteten är inverst

proportionell mot temperaturen. Om vi skriver den i formen

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{där} \quad C = \frac{Np^2\mu_B^2\mu_0}{3k_B} \quad (34)$$

har vi alltså härlett **Curies konstant** C .

Om vi sätter in typiska värden ($N \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $p^2 \sim 3$) ser man att χ blir av storleksordningen 1 först kring 0.1 K. Detta innebär att approximationen $B \approx \mu_0 H$ och Curies lag kan väntas gälla i de flesta fall vid normala temperaturer.

Med ekvation (31) är det nu möjligt att mäta värden på p^2 och jämföra med Hunds regler. Detta har gjorts i följande två tabeller, som visar magnetiska egenskaper för joner i metallsalter.

Den första är för lantanider:

Ion	Number of 4f electrons	Hund's rule ground state	Measured p	Calculated p
La ³⁺	0	¹ S ₀	0	0
Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	2.4	2.54
Pr ³⁺	2	³ H ₄	3.5	3.58
Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	3.5	3.62
Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	–	2.68
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	1.5	0.84
Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	3.4	0.00
Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	8.0	7.94
Tb ³⁺	8	⁷ F ₆	9.5	9.72
Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	10.6	10.63
Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	10.4	10.60
Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	9.5	9.59
Tm ³⁺	12	³ H ₆	7.3	7.57
Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	4.5	4.54
Lu ³⁺	14	¹ S ₀	0	0

(The experimental values are from R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn (1968), p. 451)

Här är överensstämmelsen ännu bra. Men för järngruppens metaller ser den betydligt sämre ut:

Ion	Number of 3d electrons	Hund's rule ground state	Measured p	$g[J(J + 1)]^{1/2}$	$2[S(S + 1)]^{1/2}$
K^+	0	1S_0	0	0	0
V^{4+}	1	$^2D_{3/2}$	1.8	1.55	1.73
V^{3+}	2	3F_2	2.8	1.63	2.83
V^{2+}	3	$^4F_{3/2}$	3.8	0.77	3.87
Cr^{3+}	3	$^4F_{3/2}$	3.7	0.77	3.87
Mn^{4+}	3	$^4F_{3/2}$	4.0	0.77	3.87
Cr^{2+}	4	5D_0	4.8	0	4.90
Mn^{3+}	4	5D_0	5.0	0	4.90
Mn^{2+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{3+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	5D_4	5.4	6.70	4.90
Co^{2+}	7	$^4F_{9/2}$	4.8	6.54	3.87
Ni^{2+}	8	3F_4	3.2	5.59	2.83
Cu^{2+}	9	$^2D_{5/2}$	1.9	3.55	1.73

(The experimental values are from R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn (1968), p. 453)

I den senare tabellen, som är för transitionsmetaller, ser vi att överensstämmelsen med den nästsista kolumnen

$$p = g\sqrt{J(J + 1)} \quad (35)$$

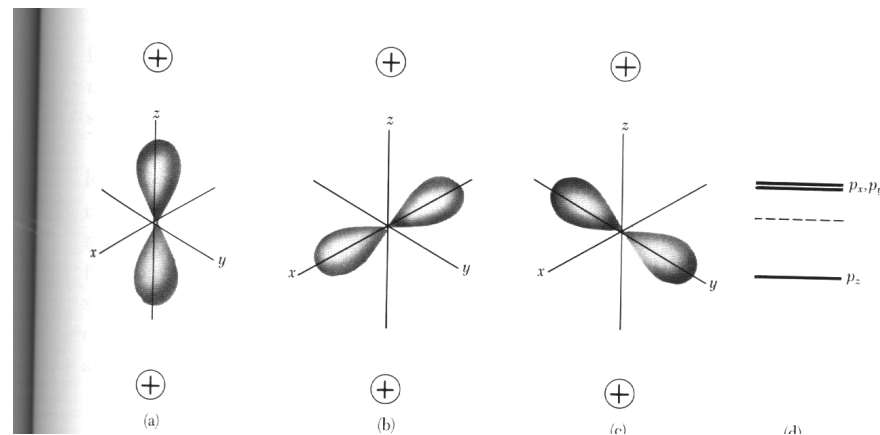
är usel. Däremot är överensstämmelsen om man använder storheten (sista kolumnen)

$$p' = 2\sqrt{S(S + 1)} \quad (36)$$

mycket bättre. Det ser alltså ut som om $L = 0$ för dessa metalljoner.

Vad är det alltså fråga om, stämmer inte Hunds regler överhuvudtaget? Det gör de nog oftast för fria atomer, men i fasta ämnen kan man komma till tillstånd där banimpulsmomentet L kan inhiberas ("quench") av kristallen. Detta kan förstås så att de elektroniska vågfunktionerna modifieras av de omgivande atomernas elfält (jfr. starkbindningsapproximationen). Detta fält kallas **kristallfältet**. Kristallfältet är inte tillräckligt starkt att modifiera Hunds två första regler, som beror på den inre elektrostatiska växelverkan i atomen, men nog den svagare tredje regeln som beror på magnetisk växelverkan.

Orsaken av att L blir 0 är att om kristallfältet dominerar, har den oftast en sådan symmetri att $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle = 0$, vilket slopar verkan av L . Detta kan enkelt förstås kvalitativt ur följande bild:



P.g.a. symmetrin är medeltalet av de tre orbitalerna uppenbart 0 (se Kittel för ett bevis).

Orsaken att just transitionsmetallerna påverkas starkt av fältet är att de har ett yttersta $3d$ -skal som är långt från atomkärnan, och kan därmed lätt påverkas av det yttre fältet.

I vissa kubiska kristaller kan det dock vara energetiskt fördelaktigt för en jon att bryta symmetrin för att minimera sin energi. Detta är fallet t.ex. för Cu^{2+} och Mn^{3+} i alkalihalider och silverhalider. Denna effekt kallas **Jahn-Teller-effekten**.

14.2.4. van Vleck-paramagnetism

En typ av temperaturoberoende paramagnetism kan förekomma för atomer som inte har ett permanent magnetiskt moment μ_z . Den kan uppstå av växelverkan mellan två energinivåer i en atom, grundnivån E_0 och en exciterad nivå E_s .

Ifall det magnetiska momentets operator nu har ett icke-diagonalt element $\langle s|\mu_z|0 \rangle$, kommer ett yttre fält svagt fält B enligt perturbationsteori att åstadkomma en förändring i vågfunktionen för grundtillståndet,

$$\psi'_0 = \psi_0 + \frac{B}{\Delta E} \langle s|\mu_z|0 \rangle \psi_s \quad (37)$$

så att grundtillståndet kommer att ha ett magnetiskt moment

$$\langle 0'|\mu_z|0' \rangle \approx \frac{2B}{\Delta E} |\langle s|\mu_z|0 \rangle|^2 \quad (38)$$

Ifall nu $\Delta E \gg k_B T$, är nästan alla elektroner fortfarande i grundtillståndet, så hela magnetiseringen blir

$$M = \frac{2BN}{\Delta E} |\langle s|\mu_z|0 \rangle|^2 \quad (39)$$

och därmed susceptibiliteten

$$\chi = \frac{2\mu_0 N}{\Delta E} | \langle s | \mu_z | 0 \rangle |^2 \quad (40)$$

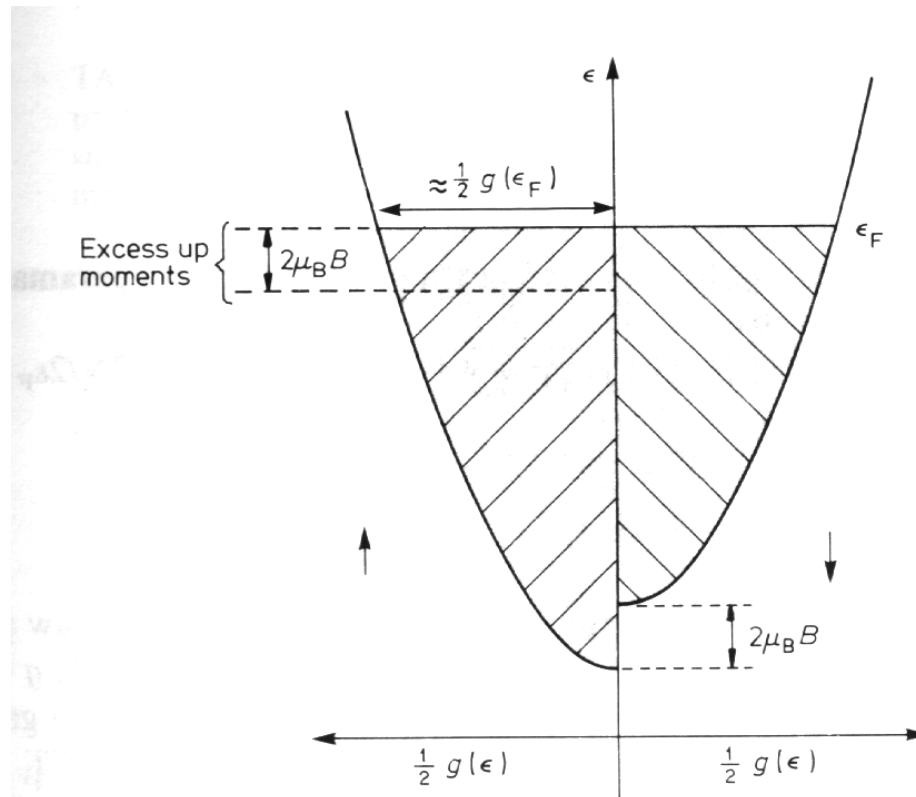
som är uppenbart temperaturoberoende, då den ju bara beror på de atomära energinivåernas egenskaper.

I.o.m. att denna effekt beror på en svag växelverkan mellan två energinivåer istället för ett permanent dipolmoment, är det lätt att gissa att denna paramagnetism är mycket svagare än paramagnetismen från fasta magnetiska moment som behandlades ovan.

14.2.5. Ledningselektronernas paramagnetism

Modellen ovan kan inte användas i metaller. I.o.m. att fria elektronerna i dem nästan alla är i degenererade Fermi-tillstånd, med två elektroner med motsatt spin i varje tillstånd, kan man inte börja ordna alla ledningselektroner att ha parallella spin som med Hunds regler.

Ledningselektronernas beteende kan förstås på basen av följande bild. Vi betraktar elektronerna vid 0 K, så att vi betraktar spinn-upp och spinn-ner tillstånd skiljt:



Spin-tillståndenas magnetiska moment är nu $\pm\mu_B$.

Om man pålägger ett yttre fält B på systemet, kommer nu energinivåerna för elektronerna med magnetiska moment uppåt (i fältets B riktning) att förflyttas ner med $\mu_B B$, och energinivåerna för elektronerna med magnetiska moment neråt att förflyttas upp med $\mu_B B$. Alltså uppstår det

totalt en skillnad på

$$2\mu_B B \quad (41)$$

mellan de två olika ockupationsnivåerna. Fermivån måste vara samma för båda tillstånden, så konstanten är att vi har mera elektroner med moment uppåt. Energiskillnaden $\mu_B B$ är oftast mycket mindre än ε_F , så vi kan uppskatta antalet extra elektroner med spin upp Δn helt enkelt med en rektangulär approximation

$$\Delta n = \frac{1}{2}g(\varepsilon_F) \times 2\mu_B B \quad (42)$$

så att magnetiseringen är

$$M = \mu_B \Delta n = g(\varepsilon_F) \mu_B^2 B \quad (43)$$

där $g(\varepsilon_F)$ är tillståndstätheten per enhetsvolym i metallen. För svag magnetisering kan vi igen använda $B = \mu_0 H$ och får en susceptibilitet

$$\chi_P = \frac{M}{H} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (44)$$

Denna effekt är känd som **Paulis spin-paramagnetism**.

För fria elektroner kan vi använda oss av det gamla resultatet

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F} \quad (45)$$

och får då

$$\chi_P = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2\varepsilon_F} = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (46)$$

Om vi jämför detta med den klassiska Curies lags paramagnetism (under antagandet att $J, L, g \sim 1$)

$$\chi_{cl} \sim \frac{N\mu_0\mu_B^2}{K_B T} \quad (47)$$

ser vi att

$$\frac{\chi_P}{\chi_{cl}} \sim \frac{T}{T_F} \quad (48)$$

Alltså är en elektrongas susceptibilitet av storleksordningen T/T_F mindre än det klassiska förutsägelsen, på liknande sätt som vi såg tidigare för värmekapaciteten. I.o.m. att

$$T \ll T_F \quad (49)$$

för alla vanliga metaller vid alla temperaturer under smältpunkten, ser vi alltså att den klassiska modellen är helt fel här.

Så för att sammanfatta, kommer metaller alltså att uppvisa en paramagnetism som är i första approximation temperatur-oberoende, och mycket svagare än den i jonkristaller vid normala temperaturer.

Några beräknade värden för χ_P visas i denna tabell, jämfört med experimentella värden på ledningselektronernas susceptibilitet:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$10^5 \times \chi_P$ (experiment)	2.5	1.4	1.1	1.0	1.0
$10^5 \times \chi_P$ (theory)	1.01	0.83	0.67	0.63	0.58

Överensstämmelsen är ganska bra om vi beaktar att detta fortfarande är en fri-elektron-beräkning.

14.3. Diamagnetism

Enligt Lenz lag i klassisk elektrodynamik orsakar ett fält på ett material en *inducerad* ström i materialet som kommer att motverka fältet. Analogin av denna effekt på atomer i materialet orsakar diamagnetism.

För att förstå effekten i lite mera detalj, använder vi oss av uttrycket för rörelsemängden av en elektron i ett magnetfält

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} - e\mathbf{A} \quad (50)$$

där \mathbf{A} är den magnetiska vektorpotentialen,

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (51)$$

Denna rörelsemängd bör bevaras om inga övriga krafter verkar på elektronen.

I den kvantmekaniska formuleringen kan vi ersätta \mathbf{p} med operatorn $-i\hbar\nabla$.

Om vi nu tänker oss att vi har en elektron i bana kring en atom, kommer dess rörelsemängd \mathbf{p} att vara en kvantiserad storhet som bevaras. Om man då pålägger ett yttre magnetfält \mathbf{A} på systemet,

kommer $\langle \mathbf{p} \rangle$ antagligen inte att förändras, men den inducerade strömmen kan komma att förändra på $\langle \mathbf{v} \rangle$. Då kommer vi att få

$$\langle \mathbf{p} \rangle = 0 = m \langle \mathbf{v} \rangle - e\mathbf{A} \implies \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{e\mathbf{A}}{m} \quad (52)$$

och en inducerad strömtäthet som är

$$\mathbf{j} = -ne \langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{ne^2}{m}\mathbf{A} \quad (53)$$

För att se att denna ström faktiskt innebär en avskärmning av magnetfältet, använder vi oss av Maxwell's lag

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (54)$$

som gäller vid tidsberoende fält, och får

$$\nabla \times \mathbf{B} = \underbrace{\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}}_{\nabla(\underbrace{\nabla \cdot \mathbf{A}}_{=0}) - \nabla^2 \mathbf{A}} = \mu_0 \mathbf{j} = -\frac{\mu_0 n e^2}{m} \mathbf{A} \quad (55)$$

$$\iff \nabla^2 \mathbf{A} = \frac{\mu_0 n e^2}{m} \mathbf{A} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{A} \quad (56)$$

där

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}} \quad (57)$$

ger den karakteristiska längdskalan.

Lösningarna till denna differentialekvation har egenskapen att de avtar exponentiellt med λ i det område som man har elektronerna. Om man sätter in en typisk elektrondensitet $1 \text{ el}/\text{\AA}^3$ får vi

$$\lambda \sim 100 \text{ \AA} \quad (58)$$

som är mycket större än radien på en typisk atom. Avskärmningen av det yttre fältet är alltså ganska så svagt, så vi kan använda rakt det yttre fältet för att beräkna diamagnetismen.

14.3.1. Fria elektroners diamagnetism och nettomagnetism

Om vi dock betraktar fria elektroner, kan de påverkas starkt av det yttre fältet. Då kan $\langle \mathbf{p} \rangle$ ändras avsevärt, av ordningen $-e\mathbf{A}$, men strömmen $\langle \mathbf{v} \rangle$ därmed bara svagt, så avskärmningen är fortfarande en svag effekt. Men det blir en effekt kvar som är känd som **Landau's diamagnetism**, vars susceptibilitetsvärde är

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\chi_P \quad (59)$$

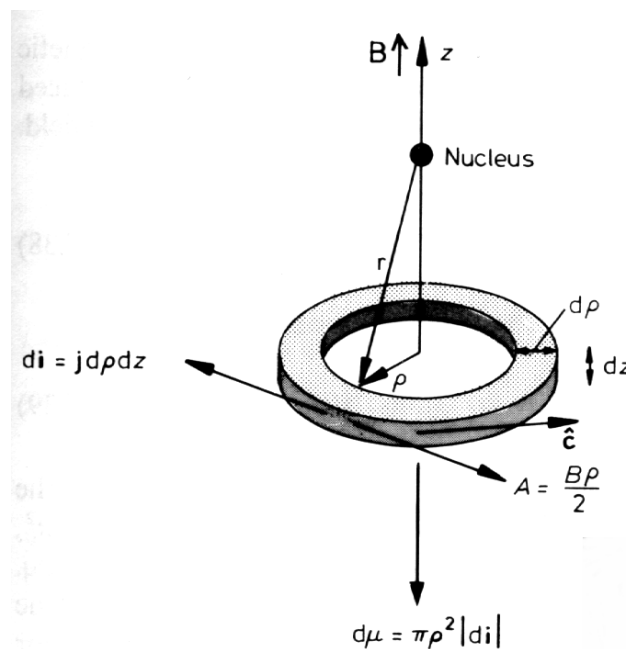
där χ_P är Paulis paramagnetism för fria elektroner. Nettosumman av susceptibiliteten för fria elektroner är alltså

$$\frac{2}{3}\chi_P \quad (60)$$

14.3.2. Langevins diamagnetism

I system som inte har fria elektroner kan man beräkna diamagnetismen på följande sätt.

Betrakta följande system:



Vi har en elektron som rör sig kring en atom då ett yttre magnetfält \mathbf{B} är pålagt systemet. Ett

sådant fält kan också beskrivas med en vektorpotential

$$\mathbf{A} = \frac{B\rho}{2}\hat{\mathbf{c}} \quad (61)$$

där ρ är radien och $\hat{\mathbf{c}} = \mathbf{i}_\phi$ är den angulära enhetsvektorn i cylindriska koordinater.

Strömmen blir nu ur ekv. (53)

$$\mathbf{j} = -\frac{ne^2}{m}\mathbf{A} = -\frac{ne^2B\rho}{2m}\hat{\mathbf{c}} \quad (62)$$

Om vi nu antar att n är konstant inom elektronens ring, är kontributionen $d\mu$ av denna ena elektronring till det magnetiska momentet hos atomen samma som kontributionen från en strömslinga med strömmen

$$d\mathbf{i} = \mathbf{j}d\rho dz = -\hat{\mathbf{c}}\frac{ne^2B\rho d\rho dz}{2m} \quad (63)$$

och enligt Amperé's lag

$$\boldsymbol{\mu} = IA\mathbf{i}_A \quad (64)$$

(\mathbf{i}_A är enhetsvektorn vinkelrät mot arean A) blir i detta fall

$$d\boldsymbol{\mu} = |d\mathbf{i}|\pi\rho^2\mathbf{k} = -\mathbf{B}\frac{ne^2\rho}{2m}\pi\rho^2d\rho dz \quad (65)$$

och hela det magnetiska momentet av atomen

$$\boldsymbol{\mu} = -\mathbf{B} \frac{e^2}{4m} \int_{\rho} \int_z n \rho^2 2\pi \rho \, d\rho dz = -\mathbf{B} \frac{e^2}{4m} \int_V n \rho^2 dV \quad (66)$$

där den senare integralen är en volymintegral. I.o.m. att hela atomens laddning

$$Z = \int_V n dV \quad (67)$$

kan vi tolka $\int n \rho^2 dV$ som $Z \langle \rho^2 \rangle$, där $\langle \rho^2 \rangle$ är elektronradiens kvadrats medelvärde från atomen. Alltså får vi

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{Ze^2}{4m} \langle \rho^2 \rangle \mathbf{B} \quad (68)$$

Om man skulle ha använt sfäriskt (istället för cylindriskt) symmetriska elektronskal i beräkningen, skulle man ha fått samma resultat men med en faktor "6" istället för "4" i nämnaren.

Om vi nu igen använder oss av $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ får vi som magnetisationen för N identiska atomer

$$\mathbf{M} = N\boldsymbol{\mu} = -\frac{NZe^2}{4m} \langle \rho^2 \rangle \mathbf{B} \quad (69)$$

och därmed den diamagnetiska susceptibiliteten

$$\chi = -\frac{NZe^2\mu_0}{4m} \langle \rho^2 \rangle = -\frac{\langle \rho^2 \rangle}{4\lambda^2} \quad (70)$$

Om vi hade använt oss av sfärisk symmetri skulle vi ha fått

$$\chi = -\frac{NZe^2\mu_0}{6m} \langle \rho^2 \rangle \quad (71)$$

som är **Langevins diamagnetiska susceptibilitet**. En kvantmekanisk beräkning ger exakt samma resultat [Kittel].

Nedan är några exempelvärden. Ifall vår beräkning stämmer, borde den nedersta kolumnen vara 1. Vi ser att vi har ganska bra överensstämmelse (och att faktorn "6" skulle ge ännu bättre).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\chi_M (10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$	-2.36	-8.47	-24.6	-36.2	-55.2
Z	2	10	18	36	54
$-\frac{4m\chi_M}{N_A\mu_0Ze^2a_0^2}$	0.79	0.57	0.91	0.67	0.68

(The data in the table were obtained by converting values from the *Handbook of Chemistry and Physics* (61st edn. Copyright CRC Press Inc., Boca Raton, Florida. Reprinted with permission) into SI units (multiply cgs value in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ by $4\pi \times 10^{-6}$)

De diamagnetiska susceptibiliteterna för ädelgaserna är praktiskt taget de samma oberoende av om ämnet är i gas-, vätske- eller fast form !

Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

Du känner till fysikaliska ursprunget och orsaken till temperaturberoende för alla dessa typer av magnetism:

