IX Magnetska svojstva tvari (magnetizam)

- magnetske sile su puno slabije od električnih, pa ih tek sada radimo
- osnovna (glavna) veličina koja se asocira s magnetizmom je **MAGNETSKA SUSCEPTIBILNOST**:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B}\Big|_{B\to 0} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$$

→ slobodna energija E

$$\frac{F}{V} = \frac{F(\text{bez } B)}{V} - MB$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial B} = -M \Rightarrow M = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial B}$$

$$\Rightarrow \chi = \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$$

→ može se definirati i za nehomogena polja ovisna o prostoru i vremenu: $\hat{\chi}(\vec{q},\omega)$ → tenzor

M - magnetizacija: magnetski moment po jedinici volumena

$$M(B) = -\frac{1}{V}\frac{\partial F(B)}{\partial B}$$ gustoća slobodne magnetske energije

→ u aproksimaciji linearnog odziva: $\vec{M} = \chi \vec{B}$ & $\vec{M} = n\langle\vec{\mu}\rangle$ ↳ koncentracija magnetskih momenata
- χ je odzivna funkcija
- može se povezati s korelativnom funkcijom magnetski moment - magnetski moment.

$$\chi(\vec{q},\omega) \sim \langle \mu(\vec{q},\omega)\mu(\vec{q}',\omega')\rangle \qquad \chi(\vec{q},\omega) \longrightarrow \langle \vec{\mu}(t)\vec{\mu}(0)\rangle$$

↳ povezano s disipacijom ↳ povezano s fluktuacijom $\chi(\vec{q},\omega) \sim \overline{M^2(q,\omega)}$

Magnetsko polje interagira s elektronskim momentom (magnetski moment jezgre je 10^3 puta manji).

BITNO:

gdje ↓ ↗ indirektno ćemo ga dokazati

1.) **BOHR-VAN LEEUWEN teorem** - čisto klasični sustav nema magnetskog momenta tj. ne pokazuje magnetsku susceptibilnost (striktno klasični sistem ⇒ $\chi = 0$; tm. koji kaže da izvan kvantne nema magnetizma)
(To je zato jer su gibanja kontinuirana pa možemo tražiti F kontinuiranim integriranjem po faznom prostoru)

2.) nuklearni magnetski moment je 10^{-3} puta manji od elektronskog ⇒ glavni doprinos dolazi od elektrona (mag. mom. je elektronskog podrijetla) (a i elektronski doprinos magn. momentu je malen)

3.) Izravne magnetske interakcije su male pa ih zanemarujemo

Dokaz BVL teorema: [A-M 646] → za sustav elektrona u magnetskom polju

$$\vec{p}_i \mapsto \vec{p}_i + \frac{|e|}{c}A(\vec{r}_i), \quad \vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r}\times\vec{B} \qquad \vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}$$

← klasična usrednjenja dijamagn. dolazi

U termalnom ekvilibriju magnetizacija iščezava.
Slobodna energija je definirana članom:

$$e^{-\beta F} = \sum_n e^{-E_n(B)/k_BT} \xrightarrow[\text{fazni prostor}]{KL} \int_{-\infty}^{\infty}\prod_{i=1}^{N} d\vec{p}_i\, d\vec{r}_i \exp[-\beta H(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N,\vec{p}_1,\dots,\vec{p}_N)]$$

N → N elektronski sustav

$$\vec{p} = \vec{p}' + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})$$ → jedini član koji sadržava $\vec{B}$

⇒ H ne ovisi eksplicite o $\vec{B}$, ulazi unutra preko impulsa koji bivaju prointegrirani ⇒ tot F više ne ovisi o $\vec{p}_i$

Njega se riješimo tako da pomaknemo varijablu

$$\vec{p}' = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})$$

pri čemu granice $-\infty$, ∞ i dalje ostaju (∞ + "a" = ∞)

Znači F neće ovisiti o $\vec{B}$, a $\vec{M} = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial \vec{B}} = 0$

Dakle, za objašnjenje magnetskih efekata potrebna je kvantna statistika.

$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ $\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M}$

Ashcroft / Mermin str. 644

• Gustoća magnetizacije i susceptibilnost

Na T=0 gustoća magnetizacije M(H) kvantno-mehaničkog sistema volumena V u uniformnom magnetskom polju H se definira sa:

$$M(H) = -\frac{1}{V}\frac{\partial E_0(H)}{\partial H}$$

gdje je $E_0(H)$ osnovno (najniže) energetsko stanje u prisutnosti polja H

Napomene:

1° Uzimamo da je H polje koje djeluje na individualne mikroskopske magnetske momente unutar čvrstog tijela. Kao i u slučaju dielektričnog kristala to ne mora biti jednako primijenjenom (vanjskom) polju. Međutim za paramagnetske i dijamagnetske substance korekcije lokalnog polja su vrlo male, i mogu se zanemariti.

2° Zbog jednostavnosti pretpostavljamo da je $\vec{M}$ paralelan sa $\vec{H}$. Generalnije treba napisati vektorsku jednadžbu:

$$M_\mu = -\frac{1}{V}\frac{\partial E_0}{\partial H_\mu}$$

, a susceptibilnost će u tom slučaju biti tenzor

Ako je sistem u termalnoj ravnoteži na temperaturi T onda se gustoća magnetizacije može definirati kao prosjek u termalnoj ravnoteži gustoće magnetizacije svakog pobuđenog stanja energije $E_n(H)$:

$$M(H,T) = \frac{\sum_n M_n(H)\, e^{-E_n/k_BT}}{\sum_n e^{-E_n/k_BT}}$$

gdje je:

$$M_n(H) = -\frac{1}{V}\frac{\partial E_n(H)}{\partial H}$$

To se također može napisati u termodinamičkom obliku:

$$M = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial H}$$

gdje je F magnetska Helmholtzova slobodna energija definirana fundamentalnim pravilom iz statističke mehanike:

$$e^{-F/k_BT} = \sum_n e^{-E_n(H)/k_BT}$$

Susceptibilnost je definirana kao:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}$$

Magnetizacija se može mjeriti mjerenjem sile na uzorak koja nastaje zbog nehomogenog polja koje sporo varira duž uzorka. Promjena slobodne energije duž uzorka od x do $x+dx$ (= mehanički rad izvršen na uzorak oko se T drži const.):

$$dF = F(H(x+dx)) - F(H(x)) = \frac{\partial F}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial x}dx = -VM\frac{\partial H}{\partial x}dx$$

=> sila po jedinici volumena koja se mjeri na uzorku:

$$f = -\frac{1}{V}\frac{dF}{dx} = M\frac{\partial H}{\partial x}$$

Proučavamo različite doprinose susceptibilnosti:

(Lanževan) [atomi ili ioni se sastoje od zatvorenih ljusaka a energija pobuđenja na viša stanja je velika]

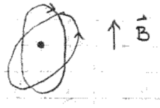
① LANGEVINOV DIJAMAGNETIZAM → za atome i kristal od atoma bez slobodnih elektrona
- odnosi se na vezane elektrone
- eksitacije unutar atoma
- objašnjava dijamagnetizam atoma preko teorije induciranih dipola u atomu; pretpostavlja elektronske staze u atomu

Langevinov dijamagnetizam => potpuno popunjene ljuske (plemeniti plinovi). Gledamo atome čiju elektronsku raspodjelu smatramo sferno simetričnom.

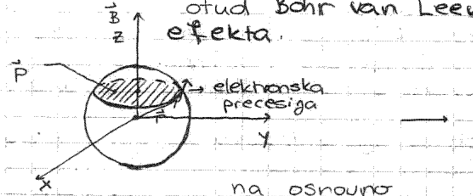
- Atomi su vezani u kristal koji se nalazi u $\vec{B} = B\cdot\hat{z} = \{0,0,B\}$
- Doprinos od orbitalnog gibanja elektrona.

Radimo klasični proračun magnetizacije (udaljenost → srednja udaljenost elektrona od jezgre, s tom zamjenom rezultat možemo interpretirati kvantno)

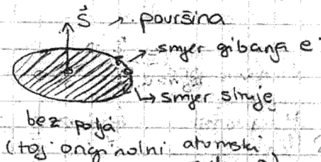
Elektron u magnetskom polju ↦ ciklotronsko gibanje (kružno) zbog magnetskog polja superponira se vrtnji oko jezgre.



Kvantna je pretpostavka ORBITE elektrona (da je klasičan pao bi na jezgru) pa otud Bohr van Leeuwen teorem nema efekta.

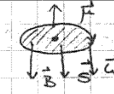


na osnovno gibanje superponira se gibanje oko $\vec{B}$



214

Klasično: $\vec{\mu} = \frac{1}{c} I \vec{S}$; $S\cdot\hat{\omega}_L$



$\hat{\omega}_L \to u -\hat{z}$, $I<0$ $\Rightarrow \vec{\mu}$ u smjeru $\hat{z}$

$I = \frac{e}{T} = e\frac{|\omega_L|}{2\pi}$ ukupna struja oko petlje (inducirani doprinos)

↳ moment je proporcionalan umnošku struje i površine koju zatvara staza

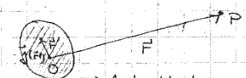
---

Vektorski potencijal: $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{c}\int \frac{\vec{j}(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d^3r' + \nabla\psi(\vec{r})$ gauge ψ = const

$\vec{B}(\vec{r}) = \nabla\times\vec{A}(\vec{r})$

Razvoj $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} = \frac{1}{|\vec{r}|} + \frac{\vec{r}\cdot\vec{r}\,'}{|\vec{r}|^3} + \ldots$

razvor



→ lokalizirana struja $r \gg r'$

$$\Rightarrow A_i(\vec{r}) = \frac{1}{c|\vec{r}|}\underbrace{\int j_i(\vec{r}\,')d^3r'}_{=0 \text{ (nema magn. monopola)}} + \frac{\vec{r}}{c|\vec{r}|^3}\int j_i(\vec{r}\,')\vec{r}\,'d^3r' + \ldots$$

$$\vec{r}\cdot\int \vec{r}\,'\, j_i(\vec{r}\,')d^3r' = -\frac{1}{2}\left[\vec{r}\times\int(\vec{r}\,'\times\vec{j})d^3r'\right]_i$$

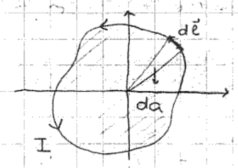
=> gustoća magnetskog momenta: $\vec{M}(\vec{r}) = \frac{1}{2c}[\vec{r}\times\vec{j}(\vec{r})]$

Magnetski moment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c}\int \vec{r}\,'\times\vec{j}(\vec{r}\,')d^3r'$$

$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{\mu}\times\vec{r}}{|\vec{r}|^3}$ $\quad \vec{B}(\vec{r}) = \frac{3\hat{n}(\hat{n}\cdot\vec{\mu}) - \vec{\mu}}{|\vec{r}|^3}$ $\quad \hat{n}$ jedinični vektor u smjeru $\vec{r}$

Za petlju u ravnini:



$\frac{1}{2}|\vec{r}\times d\vec{\ell}| = da$

$\vec{\mu} = \frac{I}{2c}\oint \vec{r}\times d\vec{\ell}$

$|\vec{\mu}| = \frac{I}{c}\times$ (površina)

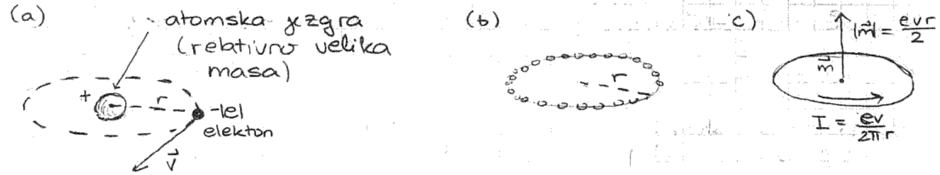
Za $\vec{j} = e\vec{v}_e\delta(\vec{r}-\vec{r}_e)$ $\quad \vec{m} = \frac{1}{2c}e(\vec{r}_e\times\vec{v}_e) = \frac{e}{2mc}\vec{L}_e$ $\quad \vec{L}_e = m(\vec{r}_e\times\vec{v}_e)$

· Električne struje u atomima

a) Model atoma u kojemu se elektron giba brzinom $\vec{v}$ po kružnoj stazi

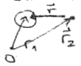
(b) Jednakovaljan ophod naboja: prosječna je struja ista kao kao da se naboj $-e$ razdijelio na male dijelove koji čine prsten neprekidnog naboja koji kruži brzinom v

(c) Magnetski moment jednak je umnošku struje i plošline kruga
→ takvim jednostavnim modelom može se objasniti dijamagnetizam



(magnetski učina atomske jezgre koja se zbog svoje relativno velike mase giba vrlo sporo mogu se zanemarit

U svakom trenutku elektron i pozitivan naboj izgledaju kao električni dipol ($\vec p = \int \vec r' \rho(\vec r') d r' = \int \vec r' |e| \delta(\vec r_1 - \vec r') d^3 r' - \int \vec r' |e| \delta(\vec r_2 - \vec r') d^3 r' = |e|(\vec r_1 - \vec r_2)$



$\vec r_1 = \vec r_1(t)$ $\quad \vec r_2 = \vec r_2(t)$) $\quad \vec r_2 + \vec r = \vec r_1$, $\vec r = \vec r_1 - \vec r_2$)

međutim, vremenski prosjek električnog dipolnog momenta jednak je nuli pa atom ne proizvodi električno polje na većim udaljenostima. Magnetsko polje sustava na većim udaljenostima nije u prosjeku jednako nuli. To je polje strujnog prstena. Naime, što se tiče vremenskog prosjeka, nema razlike da li je sav negativan naboj okupljen u jednoj čestici koja kruži stazom ili je razdijeljen u mnogo malih dijelova koji čine jednolik ophodni niz. Struja u tom sustavu: $I = \frac{|e| v}{2\pi r}$

Elektron koji kruži u stazi jednim smjerom jednakovaljan je strujnom prstenu kojim teče ista struja, ali u suprotnom smjeru (c). Stoga je njegovo polje na većim udaljenostima polje magnetskog dipola koji ima moment

$$|\vec m| = \pi r^2 I = \frac{|e| v r}{2} \qquad \vec m = \frac{-|e|}{2 m_e} \vec L$$

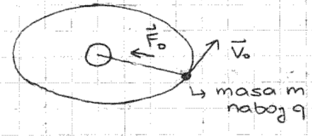
impulsni moment je konst. gibanja.

=> kad god je impulsni moment zbog gibanja u stazi sačuvan, onda je i magnetski moment zbog toga gibanja stalan po iznosu i smjeru.

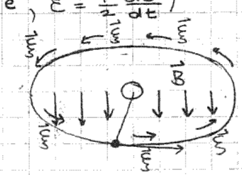
Zašto ne opažamo magnetska polja svih elektrona koji kruže u atomima u svakoj tvari? Odgovor je očito u njihovom međusobnom poništavanju. U komadu obične, nemagnetizirane tvari jednak broj elektrona kruži u jednom i u suprotnom smjeru. To treba očekivati jer nema razloga da jedan smjer vrtnje ima prednost pred drugima, odnosno da se na neki način istakne određena os vrtnje. U građi tvari morao bi postojati način da se izabere ne samo os vrtnje već i smjer vrtnje oko osi.
U odsutnosti magnetskog polja može se zamisliti da komad neke tvari sadrži elektrone u putanjama tako da su njihovi stazni impulsni momenti i njima pridruženi magnetski momenti jednoliko raspodijeljeni po svim smjerovima u prostoru.

Učinak uključivanja magnetskog polja: → Povećanje magnetskog polja $\vec B$ inducira električno polje koje ubrzava kruženje nabijenog tijela.

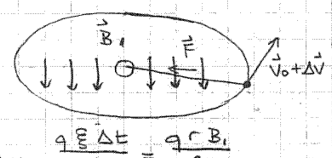
(a) početno stanje ($\vec B = 0$, $F_0 = \frac{m v_0^2}{r}$)



(b) Međustanje (B raste prema dolje , $\mathcal{E} = \frac{r}{2}\frac{dB}{dt}$)



(c) Konačno stanje nakon vremena Δt , $\vec B = \vec B_1$



$$\Delta v = \frac{q \mathcal{E} \Delta t}{m_e} = \frac{q r B_1}{2 m_e}$$

↑ zakon indukcije

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi}{dt} \qquad \Phi(t) = \int_S \vec B \, d\vec a \qquad I = \frac{\mathcal{E}}{R}$$

↳ inducirana elektromotorna sila

$$\mathcal{E} = + \frac{d}{dt} B r^2 \pi = r^2 \pi \frac{dB}{dt}$$

pp zbog simetrije da je polje stalno uokrug putanje ← $\int \vec{\mathcal{E}} \, d\vec{e} = 2\pi r \mathcal{E} = \pi r^2 \frac{dB}{dt}$

$$\Rightarrow \mathcal{E} = \frac{r}{2} \frac{dB}{dt}$$

↳ svaki elektron nastavlja svoje okretanje s istim polumjerom staze, a njegova kutna brzina, koja je iznosila $\pm v_0 / r$ ovisno o smjeru vrtnje dobiva malen dodatak $\Delta\omega = \Delta v / r$ ($\Delta\omega = \frac{|e| B}{2 m_e}$). Svaka vrtnja u jednom smjeru ubrzava se za taj iznos, a svaka vrtnja u suprotnom smjeru usporava se za isti iznos.

↳ Uzeli smo polje u smjeru negativne z osi i promatrali putanje u ravnini na koju je polje $\vec B$ okomito:

$$m_e \frac{dv}{dt} = q \mathcal{E} = \frac{q r}{2} \frac{dB}{dt} \Rightarrow dv = \frac{q r}{2 m_e} dB$$

$$\Rightarrow \Delta V = \int_{V_0}^{V_0 + \Delta V} dv = \frac{q r}{2 m_e} \int_0^{B_1} dB = \frac{q r B_1}{2 m_e}$$

Iznos promjene magn. momenta: $\Delta \vec m = -\frac{q^2 r^2}{4 m_e} \vec B_1$ (*) — javlja se inducirani mag. moment suprotan smjeru polja $\sim r^2$

$$\Delta\omega = \frac{\Delta V}{r} = \frac{|e| B}{2 m_e} \quad \text{Larmorova frekvencija} \qquad \Delta m = \frac{q r}{2} \Delta V$$

→ Grubo govoreći naši zaključci odnose se na trećinu elektrona u tvari jer imamo tri međusobno okomita smjera. →(putanje koje leže u ravninama koje su usporedne xz i yz ravninama)

Učinak svih putanja može se sažeti u jednadžbu (*) poput u kojoj r^2 zamijenimo $\langle r^2 \rangle$ tj. s prosječnom vrijednošću kvadrata polumjera putanja, a dolazi i množitelj koji uzima u obzir usrednjenje po usmjerenjima putanja.

Dakle, na osnovno gibanje superponira se gibanje oko $\vec{B}$

- precesija elektrona proizvodi struju:

$I = e \frac{|\omega_L|}{2\pi}$ ↳ gledamo INDUCIRANI DOPRINOS; originalni atomski je u prosjeku jednak nuli!

Inducirana struja:

$I = \text{naboj} \times \frac{\text{broj okreta}}{\text{jedinici vremena}} = e \frac{|\omega_L|}{2\pi}$

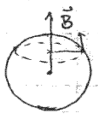
$\vec{\omega}_L = -\frac{e\vec{B}}{2mc}$ $\omega_L = \frac{eB}{2mc}$ (za malo polje)

$\omega_L = \frac{\omega_c}{2}$ jer je e− vezan na jezgru (odatle faktor 2)

↳ Larmorova frekvencija

$I = -\frac{e^2 B}{4\pi mc}$ $|e| = -e$

* Dodatak: Larmorova precesija



Vanjsko polje ⇒ $m\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} + \frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B}$ (sila u atomu; sila zbog $\vec{B}$)

$e = -|e|$

Transformiramo jednadžbu u sustav u kojem na e− djeluje samo sila $\vec{F}$ (atomska) tj. ne „vidi" $\vec{B}$:

(kutna brzina kojom se novi sustav giba spram starog)

$m\frac{d\vec{v}'}{dt} = \vec{F}' = \cancel{\vec{F}} + \frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B} - \underbrace{2m(\vec{\omega}_L\times\vec{v})}_{\text{Coriolisova sila}} - \underbrace{m\vec{\omega}_L\times\cancel{(\vec{\omega}_L\times\vec{r})}}_{\text{centrifugalna sila, zanemaruje se jer je } v \gg r\omega}$

$\vec{F}' = \vec{F}$ ⇒ sustav je izabran baš tako da se to poništi

$\Rightarrow \frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B} = 2m(\vec{\omega}_L\times\vec{v}) \Rightarrow -\frac{e}{c}\vec{B}\times\vec{v} = 2m(\vec{\omega}_L\times\vec{v})$

$\Rightarrow -\frac{e\vec{B}}{2mc}\times\vec{v} = \vec{\omega}_L\times\vec{v} \Rightarrow \vec{\omega}_L = -\frac{e}{2mc}\vec{B} = \frac{|e|}{2mc}\vec{B}$

Odatle slijedi i Larmorov teorem: možemo odabrati takav sustav elektrona u vanjskom polju (magnetskom, homogenom) koji se u odnosu na stari rotira frekvencijom $\vec{\omega}_L = -\frac{e}{2mc}\vec{B}$ i u kojem elektron ne osjeća vanjsko polje već samo svoje „originalno" polje. Tad se efekt vanjskog polja svodi na to da se njegovoj kutnoj brzini pribroji brzina precesije a to je upravo ω_L!

Dodajmo još radi potpunosti i angularni moment:
- gledamo inducirani angularni moment:

$\Delta\vec{L} = \underset{\text{ukupni}}{\vec{L}} - \underset{\text{početni}}{\vec{L}_0} = \vec{r}\times\vec{p} - \vec{r}\times\vec{p}_0 = m\vec{r}\times(\overset{\vee}{\vec{\omega}}\times\vec{r}) - m\vec{r}\times(\vec{\omega}_0\times\vec{r})$

$\vec{A}\times(\vec{B}\times\vec{C}) = \vec{B}(\vec{A}\vec{C}) - \vec{C}(\vec{A}\vec{B})$

$= m\vec{r}\times[\underbrace{(\vec{\omega}-\vec{\omega}_0)}_{\vec{\omega}_L}\times\vec{r}] = m\vec{r}\times(\vec{\omega}_L\times\vec{r}) = m\vec{\omega}_L r^2 - m\vec{r}(\overset{z\omega_L}{\vec{\omega}_L\cdot\vec{r}})$

$\vec{\omega}_L = \omega_L\hat{z}$

$= -m[\hat{x}\cdot xz\omega_L + \hat{y}yz\omega_L + \hat{z}(z^2-r^2)\omega_L]$

$\langle\Delta\vec{L}\rangle = -m\omega_L[\hat{x}\langle xz\rangle + \hat{y}\langle yz\rangle + \hat{z}[\underbrace{\langle z^2\rangle - \langle r^2\rangle}_{= -\frac{2}{3}\langle r^2\rangle}]]$

($\langle xz\rangle$, $\langle yz\rangle$ → 0) neparna funkcija na simetričnom intervalu

$\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle$
$\Rightarrow \langle z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle r^2\rangle$

$\Rightarrow \langle\Delta\vec{L}\rangle = \frac{2}{3}m\underbrace{\omega_L\hat{z}}_{\vec{\omega}_L}\langle r^2\rangle$

$\langle\Delta\vec{L}\rangle = \frac{2}{3}m\vec{\omega}_L\langle r^2\rangle$

$\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{e}{2mc}\langle\Delta\vec{L}\rangle = -\frac{e}{2mc}\frac{2}{3}m\frac{e\vec{B}}{2mc}\langle r^2\rangle$

$$\Rightarrow \boxed{\langle\vec{\mu}\rangle = -\frac{e^2}{6mc^2}\langle r^2\rangle\vec{B}}$$

⇒ inducirani magnetski moment $\mu = |\vec{\mu}| = |I|\,\overset{\text{površina}}{\varrho^2\pi}$ ↳ radijus po kojem se elektron kreće

površina: krug okomit na smjer polja (u xy ravnini)

$\vec{S} = \pi(x^2+y^2)\hat{\omega}_L \equiv \pi\varrho^2\hat{\omega}_L$ & $I = -\frac{e^2 B}{4\pi mc}$

$\hat{\omega}_L = \hat{B}$

$\Rightarrow \vec{\mu} = \frac{1}{c} I\cdot\vec{S} = -\frac{e^2 B}{4\cancel{\pi} mc^2}\cancel{\pi}\varrho^2\hat{B}$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{\mu} = -\frac{e^2}{4mc^2}\varrho^2\vec{B}}$$

→ inducirani magnetski moment $\vec{\mu}$ je suprotnog smjera od $\vec{B}$ ⇒ tvar se „izvlači" iz polja

↳ Lentzovo pravilo

ϱ − radijus gibanja u atomu zadan silama jezgre

Proračun magnetizacije

$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ⇒ zbog sferno-simetrične raspodjele:

↳ udaljenost elektrona od jezgre

$\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \frac{1}{3}\underbrace{\langle r^2\rangle}_{\text{srednji kvadratni radijus elektronskog oblaka}}$

⇒ srednji radijus u xy ravnini:

$\langle\varrho^2\rangle = \langle x^2\rangle + \langle y^2\rangle = \frac{2}{3}\langle r^2\rangle = \frac{2}{3}r_H^2$

↳ Bohrov radijus

(faktor $\frac{2}{3}$ zbog projekcije na jednu ravninu ⊥ na $\vec{B}$)
($\langle\varrho^2\rangle$ procjenjujemo kao da nema $\vec{B}$ (perturbativno))

$\Rightarrow \langle\vec{\mu}_i\rangle_{1\,\text{elektron}} = -\frac{e^2}{4mc^2}\langle\varrho_i^2\rangle\vec{B} = -\frac{e^2}{6mc^2}\langle r_i^2\rangle\vec{B}$

↳ magnetski moment i-tog elektrona

Larmorov teorem: u magnetskom polju je kretanje elektrona oko jezgre isto kao i bez $\vec{B}$ (u 1. aprox.) ali mu se superponira precesija s frekvencijom $\omega_L = \frac{eB}{2mc}$.

(mag. mom. po jedinici volumena)

Magnetizacija kristala: $= \sum_j$ koncentracija $(j) \times \vec{\mu}_{j\,atom}$

j ↳ vrsta atoma

Kod su svi atomi iste vrste: n - koncentracija, Z broj elektrona u atomu.

$$\vec{M}_{kristal} = -\frac{n e^2 \vec{B}}{4 m c^2} \sum_{i=1}^{Z} \underbrace{\langle \varrho_i^2 \rangle}_{\frac{2}{3}\langle r_i^2\rangle} = -\frac{n e^2 Z}{6 m c^2} \vec{B} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{Z} \langle r_i^2 \rangle}_{\langle r^2 \rangle \text{ (prosjek)}}$$

$$\Rightarrow \vec{M}_{kristal} = -\frac{n e^2 Z \langle r^2 \rangle}{6 m c^2} \vec{B} = \chi_{kristala} \cdot \vec{B}$$

struja se suprotstavlja vanjskom mag. polju

$$\Rightarrow \chi_{kristala} = -\frac{n e^2 Z}{6 m c^2} \langle r^2 \rangle < 0$$

Lentzovo pravilo → uzorok dijamagneta se „izvlači" iz polja

$$\vec{\mu}_{atoma} = -\frac{Z e^2}{6 m c^2} \langle r^2 \rangle \vec{B} \equiv \chi_{Lg} \cdot \vec{B}$$

$\langle r^2 \rangle \approx r_H^2$ (Coulombovska veličina koju nameće jezgra)

Langevinova susceptibilnost:

$$\chi_{Lg} = -\frac{Z e^2}{6 m c^2} r_H^2 \quad \text{negativna}$$

$$\chi_{atom} = -\frac{Z e^2}{6 m c^2} \langle r^2 \rangle \cdot \frac{1}{V_{atom}}$$

↳ dijamagnetski doprinos dubokoležećih elektrona

Svojstva susceptibilnosti:

Svojstva susceptibilnosti: protegnutost u prostoru

1) χ raste s porastom rednog broja u grupi jer raste Z i $\langle r^2 \rangle$
2) χ ⊖ iona je veća, a χ ⊕ iona je manja od χ odgovarajućeg plemenitog plina (=> zbog elektrostatskih sila su dimenzije ⊖ iona veće (odbijanje elektrona))
3) χ dijamagnetsko ne ovisi o T (energija el. plina zbog Pauli. pr. čak i na $T=0$ je dosta velika pa je termičko pobuđenje zanemarivo)
4) vodeći doprinosi – elektroni najviših ljusaka (protegnutost njihovih valnih funkcija je najveća)

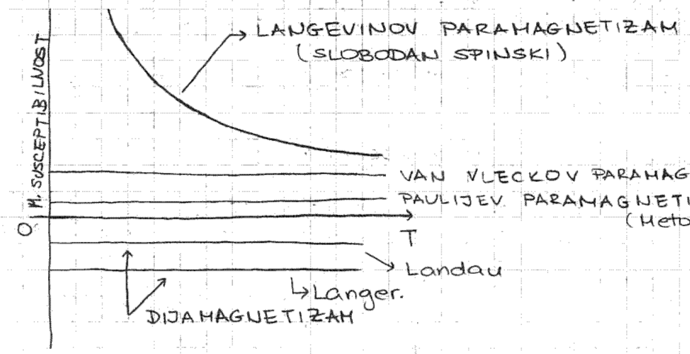
Trebamo doprinos i slobodnih elektrona u mag. polju.

→ Landauov dijamagn. → sl. elektroni u metalima.

$\chi_{Lg} \sim \langle r^2 \rangle$

217

*Dodatak: Karakteristična magnetska susceptibilnost dijamagnetskih i paramagnetskih tvari



· Dijamagnetizam: Povezan je s tendencijom naboja da djelomično zakloni unutrašnjost tijela od primijenjenog magnetskog polja. Lenzovo pravilo: promjena toka kroz električni krug izaziva struju takvog smjera da se suprotstavlja promjeni toka.

Atom: magnetsko polje koje proizvodi inducirana struja suprotno je primijenjenom polju => dijamagnetski moment. Tvar se „izvlači" iz polja.

· Paramagnetizam: Atomi imaju permanentni dipolni magnetski moment. Bez magnetskog polja orijentacija je nasumična, $\vec{M}=0$. Kod se uključi polje, orijentiraju se u smjeru polja, $\chi > 0$. Tvar se „uvlači" u polje!

② LANDAUOV DIJAMAGNETIZAM → za slobodne elektrone u metalima

→ slobodni elektroni u metalima (QM efekt jer klasični elektronski plin nema magnetizaciju)

Utjecaj magnetskog polja u hamiltonijanu $\vec{p} \to \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$

& S.T. $H\psi = E\psi \Rightarrow \frac{1}{2m}\left[-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right]^2 \psi = E\psi$

↳ hamiltonijan sustava slobodnih elektrona u vanjskom polju

Tražimo stacionarna stanja. Izabiremo:

$\vec{A} = (0, B\cdot x, 0) \Longleftrightarrow \vec{B} = (0, 0, B)$ $\qquad \vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r} \times \vec{B}$ ← otkud to?

↳ Landauovo baždarenje

$$\vec{A} = -\frac{1}{2}\begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ x & y & z \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = -\frac{1}{2}By\,\hat{x} + \frac{1}{2}Bx\,\hat{y}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\vec{\nabla} + \frac{e}{i\hbar c}\underbrace{\vec{A}}_{Bx\hat{y}}\right]^2 \psi = E\psi$$

gauge: $\vec{A} \to \vec{A} + \vec{\nabla}\Lambda$

neka je (izabiremo) $\vec{\nabla}\Lambda = \frac{1}{2}By\hat{x} + \frac{1}{2}Bx\hat{y}$

$$\left[\hat{x}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{y}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{z}\frac{\partial}{\partial z} + \hat{y}\frac{eB}{i\hbar c}x\right]^2 \psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

$\Rightarrow \vec{A} = Bx\,\hat{y}$

$$\left[\hat{x}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{y}\left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{ieB}{\hbar c}x\right) + \hat{z}\frac{\partial}{\partial z}\right]\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{ieB}{\hbar c}x\right)^2\psi + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \qquad (*)$$

↳ vidimo da je u z smjeru elektron slobodan => ravni val

$\psi_z \sim e^{ik_z z}$

U x i y smjeru nam se nešto događa => $\psi(x,y,z) = \psi(y,z)\,u(x)$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{ieB}{\hbar c}x\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial y} - \frac{ieB}{\hbar c}x\psi\right) = \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - 2\frac{ieB}{\hbar c}x\frac{\partial\psi}{\partial y} - \frac{e^2B^2}{\hbar^2c^2}x^2$$

Rješenje (*) možemo zapisati u obliku:

$$\psi(x,y,z) = e^{i(k_y y + k_z z)}\,u(x) \qquad \psi_{yz} = e^{i(k_y y + k_z z)}$$

$$\Rightarrow \cancel{\psi_{yz}}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(ik_y - \frac{ieB}{\hbar c}x\right)\cancel{\psi_{yz}}u_x - k_z^2\cancel{\psi_{yz}}u_x + \frac{2mE}{\hbar^2}\cancel{\psi_{yz}} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \left[\underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2} - k_z^2}_{=\frac{2mE'}{\hbar^2}} - \left(k_y - \frac{eB}{\hbar c}x\right)^2\right]u_x = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2u}{dx^2} + \left[\frac{2mE'}{\hbar^2} - \left(k_y - \frac{eB}{\hbar c}x\right)^2\right]u = 0 \qquad E' = E - \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2$$

- z smjer: gibanje je isto kao i za slobodan elektron $\left(E = \frac{\hbar^2k_z^2}{2m}\right)$
- xy smjer: nova jednadžba (pomičemo koordinate da dobijemo ishodište)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2u(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2m}\Big[\overbrace{\frac{eB}{c}}^{\omega_c^2}x - \hbar k_y\Big]^2u(x) = E'u(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2u(x)}{\partial x^2} + \frac{m\omega_c^2}{2}\Big(x - \underbrace{\frac{\hbar k_y}{m\omega_c}}_{\equiv x_0}\Big)^2u(x) = E'u(x)$$

$\equiv x_0$ (centar, ishodište oko kojeg se rotira)

↳ dif. jednadžba za harmonički oscilator pomaknut iz ishodišta.

$$\Rightarrow E' = \left(n + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$$

$$\Rightarrow \boxed{E = \left(n+\tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}k_z^2}_{(*)}}$$

→ translaciona energija duž osi ∥ magnetskom polju (*) + energija ciklotronskog gibanja ⊥ na $\vec{B}$.

u 2D problemu odbacujemo taj član

$x_0 = \frac{\hbar k_y}{m\omega_c}$

Brojanje stanja:

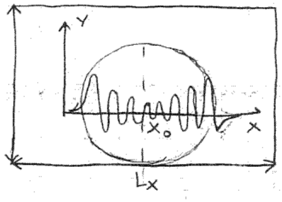
Zamislimo kutiju L_x, L_y, L_z ; iz jednadžbe za ψ čitamo:

$$\psi = e^{ik_y y}\cdot e^{ik_z z}\cdot u(x) \Rightarrow k_z = \frac{2\pi}{L_z}N_z, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y}N_y$$

y-dim: $1 = e^{ik_yL_y} \Rightarrow k_yL_y = 2N_y\pi \Rightarrow k_y = \frac{2\pi}{L_y}\cdot N_y$ (periodički rubni uvjet)

za: $y=0$, $y=L_y$; $N_y \in \mathbb{Z}$

Važno: $E \neq f(k_y)$, za neki n možemo imati bilo koji k_y (iz ∞ skupa). Ali „k_y" određuje mjesto centriranja funkcije $u(x)$ => $x = x_0$!



$$x_0 = \frac{\hbar k_y}{\omega_c m} = \frac{v_y}{\omega_c}$$

Ako se elektron počne gibati u y smjeru brzinom v_y gibat će se kružno oko x_0!

Diferencijalna jednadžba ne sadrži periodička rješenja, ne možemo tražiti $k_x = \frac{2\pi}{L_x}$, nego je naš uvjet iščezovanje $u(x)$ u 0 i L_x. To je dobro ispunjeno ako x_0 nije previše blizu ruba.

=> x_0 mora biti u kutiji: $0 < x_0 < L_x$! To ograničava k_y na:

$$\Rightarrow 0 < k_y < \frac{m\omega_c}{\hbar}L_x\left(= \frac{eB}{\hbar c}L_x\right) \qquad \omega_c = \frac{eB}{mc}$$

Gornji uvjet: $k_y = \frac{2\pi}{L_y}\mathcal{N}$ daje

ukupan broj različitih k_y: $0 < \frac{2\pi}{L_y}\mathcal{N} < \frac{m\omega_c}{\hbar}L_x \;\Big/ : \frac{2\pi}{L_y}$

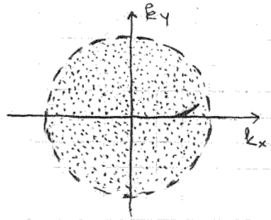
$$\Rightarrow 0 < \mathcal{N} < \frac{m\omega_c}{2\pi\hbar}L_xL_y \Rightarrow \mathcal{N} = \frac{m\omega_c}{2\pi\hbar}L_xL_y \quad \forall E_n$$

↳ broj

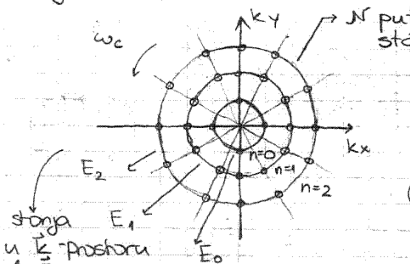
=> Energija ne ovisi o k_y, a svaka $E_n(k_z)$ je $\mathcal{N}$-puta degenerirana.

2D (k_x, k_y):

! Izgled trajektorija u $\vec{k}$ prostoru: u (k_x, k_y) imamo HO => kružnice, na svakoj $\mathcal{N}$ stanja (degeneracija). Prije uključivanja polja stanja su bila jednoliko raspodijeljena po krugu. Poslije uključivanja polja => na kružnicama, rotiraju oko x_0 frekvencijom ω_c.



Stanja u $\vec{k}$-prostoru bez $\vec{B}$



stanja u $\vec{k}$-prostoru ⊥ $\vec{B}$

Svaka kružnica (svaka E_n) je $\mathcal{N}$ puta degenerirana (jer $\forall n$ imamo $\mathcal{N}$ različitih k_y)

To pokazuje da je broj stanja ostao nepromijenjen uključivanjem polja $\vec B$.

⇓

Koristimo formulu za ciklotronsku masu: $m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial A}{\partial E}$

$\Rightarrow \delta A = \frac{2\pi m_c}{\hbar^2}\delta E$; $\frac{\text{Broj stanja}}{\text{jed. površ. u } \vec k\text{-prostoru}} = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2}$ (u 3D $\mathcal N = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3}$)

($\delta A = 2\pi k\,\delta k$, $\delta E = \frac{\hbar^2 k\,\delta k}{m}$) ↳ gustoća stanja u $\vec k$-prostoru. ↳ bez $\vec B$

Gustoća stanja bez $\vec B$: (u $\vec k$-prostoru) $k_x = \frac{2\pi}{L_x}N_x$ $k_y = \frac{2\pi}{L_y}N_y$

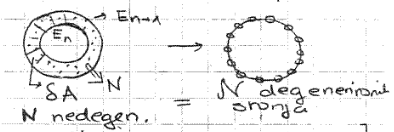
$dk_x = \frac{2\pi}{L_x}dN_x$ $dk_y = \frac{2\pi}{L_y}dN_y$ $\Rightarrow dk_x dk_y = \frac{(2\pi)^2}{L_x L_y}dN_x dN_y$

$\Rightarrow \frac{dN_x dN_y}{dk_x dk_y} = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2}$ (2D)

Pretpostavimo da je δE kvant ciklotronskog gibanja $\delta E = \hbar\omega_c \Rightarrow$ ukupan broj stanja u prstenu širine δE:

$$N = \underbrace{\frac{L_x L_y}{(2\pi)^2}}_{\text{gustoća stanja u faz. prostoru}} \cdot \underbrace{\delta A}_{\text{površina faznog prostora}} = \frac{2\pi m_c}{\hbar^2}\hbar\omega_c\frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} = \frac{m_c\omega_c}{2\pi\hbar}L_x L_y = \mathcal N$$

$\delta A = \frac{2\pi m_c}{\hbar^2}\delta E$, $=\hbar\omega_c$



$\boxed{\text{Ovaj rezultat pokazuje da je efekt magnetskog polja takav da stvori kvantizirane orbite i da gurne slobodno-elektronska stanja na najbliže orbite (a ne da stvori ili poništi stanja)!}}$

U općem slučaju gledamo kvazi-slobodne elektrone u kristalu → VRPCE → Onsagerova generalizacija Landauovog rezultata za slobodne elektrone (AM-271)

Za vrpce: Radimo u poluklasičnoj aproksimaciji (Onsagerova generalizacija) (m. polje ne može se tretirati računom smetnje jer on kontinuirani spektor ostavlja kontinuiranim, a i smetnja ~ x i x² nije mala, a ψ se rasprostire po velikom područja)

Uvod: izvod za period u magnetskom polju:

$\hbar\dot{\vec k} = \frac{e}{c}\vec v\times\vec B = \frac{e}{c}v_\perp\cdot B\cdot\hat n$ $|\vec v|\sin\varphi = v_\perp$ $\vec v\times\vec B = \hat n\,|\vec v|\,|\vec B|\sin\varphi$

$\frac{d\vec k}{dt} = \frac{e}{\hbar c}v_\perp\cdot B\cdot\hat n \Rightarrow \frac{\hat n\, d\vec k}{dt} = \frac{e}{\hbar c}v_\perp B$ $d\vec k = d\vec k_\perp + d\vec k_\parallel$, $d\vec k_\parallel\cdot\hat n = 0$ jer

$$\Rightarrow T = \frac{\hbar c}{eB}\oint\frac{d\vec k\cdot\hat n}{v_\perp} = \frac{\hbar c}{eB}\frac{m}{\hbar}\oint\frac{d\vec k\cdot\hat n}{k_\perp} = \frac{\hbar c}{eB}\frac{m}{\hbar}\oint\frac{d\vec k_\perp\cdot\hat n}{k_\perp} = \frac{\hbar c}{eB}\frac{m}{\hbar}\int_0^{2\pi}d\varphi = \frac{mc}{eB}\cdot 2\pi$$

$d\vec k_\perp = k_\perp d\varphi\cdot\hat n + dk_\perp\cdot\hat m$, $\hat m\perp\hat n$

$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial A}{\partial E}$

$$\Rightarrow T = \frac{2\pi\hbar c}{eB}\frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial A}{\partial E} \Rightarrow \boxed{T = \frac{\hbar^2 c}{eB}\frac{\partial A}{\partial E}} \quad (*)$$

Kvantizacija orbita: → glavni doprinosi e^- za $E_n\sim E_F$ ($n\sim 10^4$)

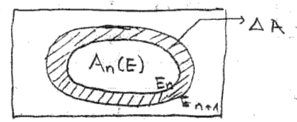
Rješenja u magnetskom polju zadovoljavaju princip korespodencije za velike kvantne brojeve, a kvantiziramo ga Bohr-Sommerfeldovim uvjetom:

$I = \oint\vec p\,d\vec r = (n+\gamma)\,2\pi\hbar$, γ je fazna korekcija (uzima se = 1/2)   (akcija; $n\sim10^4$; $\gamma=\frac{1}{2}$)

$$\underbrace{E_{n+1}(k_z) - E_n(k_z)}_{\Delta E} = \frac{2\pi\hbar}{T(E_n(k_z),k_z)}$$

ovo daje princip korespodencije $\Delta E = \hbar\omega_c$

$\Rightarrow T(E,k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eB}\frac{\partial A(E,k_z)}{\partial E}$



$\int_{t_0}^{t_1} L\,dt$ $L = T - U = \frac{m\dot r^2}{2} - U(\vec r)$ $= \int_{t_0}^{t_1}\frac{m}{2}\left(\frac{d\vec r}{dt}\right)^2 dt = \int_{t_0}^{t_1}\frac{m}{2}\vec v\,d\vec r = \oint\vec p\,d\vec r = $

$\Rightarrow \Delta E\,\frac{\partial A}{\partial E} = \frac{2\pi eB}{\hbar c}$

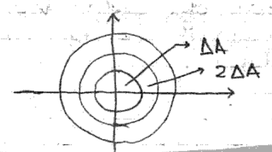
E_n je reda E_F, znači da je $\Delta E\sim\hbar\omega_c$ što je 10^{-4} puta manje od pojedinačnih energija ($n\sim10^4$)

$$\Rightarrow \frac{\partial A}{\partial E} = \frac{A(E_{n+1}) - A(E_n)}{\underbrace{E_{n+1} - E_n}_{\Delta E}} \Rightarrow A(E_{n+1}) - A(E_n) = \frac{2\pi eB}{\hbar c} = \Delta A$$

↳ razlika površina koju zatvaraju uzastopne orbite.

Za veliki n: $A(E_n(k_z),k_z) = (n+\gamma)\,\Delta A$ ⇒ Onsagerov rezultat →

→ kvantizacija orbita:



[AM 272 str]

Dakle, Onsagerova generalizacija Landauovog rezultata za slobodne elektrone vrijedi samo za magnetske nivoe sa velikim kvantnim brojevima (za ε_F $n\approx10^4$). Energije nivoa sa velikim kvantnim brojevima mogu se prilično točno izračunati pomoću Bohrovog principa korespodencije koji kaže da je razlika u energiji između dva uzastopna nivoa Planckova konstanta × frekvencija klasičnog gibanja na energiji nivoa. Budući je k_z konstanta semiklasičnog gibanja primjenjujemo taj uvjet na nivoe sa specificiranim k_z i kvantnim brojevima n i n+1.

Neka je $E_n(k_z)$ energija n-tog dozvoljenog nivoa za dani k_z (razmotramo jednu vrpcu i ispuštamo indeks vrpce. Da je potrebno razmotriti više vrpci ⇒ $E_{\nu,n}(k_z)$ gdje je ν indeks vrpce, a n magnetski kvantni broj)

Princip korespodencije daje:

$$E_{n+1}(k_z) - E_n(k_z) = \frac{h}{T(E_n(k_z),k_z)}$$

gdje je $T(E,k_z)$ period semiklasičnog gibanja u orbiti specificiranoj sa E i k_z.

$$T(E,k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial A(E,k_z)}{\partial E}$$

i $A(E,k_z)$ površina zatvorena orbitom u k-prostoru.

=> (ako je k_z specificiran) možemo pisati:

$$(E_{n+1} - E_n) \frac{\partial}{\partial E} A(E_n) = \frac{2\pi e B}{\hbar c}$$

Budući nas interesira E_n reda E_F možemo uvelike pojednostaviti prethodnu relaciju. Na temelju rezultata za slobodne elektrone očekujemo da je razlika između susjednih Landau nivoa reda $\hbar\omega_c$ što je 10^{-4} puta manje od energije samih nivoa.

=> odlična aproksimacija:

$$\frac{\partial}{\partial E} A(E_n) = \frac{A(E_{n+1}) - A(E_n)}{E_{n+1} - E_n}$$

$$=> \quad A(E_{n+1}) - A(E_n) = \frac{2\pi e B}{\hbar c} \quad => \Delta A = \frac{2\pi e B}{\hbar c} \quad \text{tj.}$$

$$A(E_n(k_z), k_z) = (n+\lambda)\Delta A \quad \text{gdje je } \lambda$$

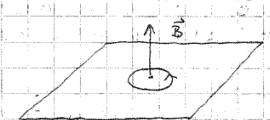
neovisan o n (a mi uzimamo da je neovisan i o k_z i B što vrijedi za elipsoidalnu vrpcu). To je poznati Onsagerov rezultat koji je originalno izveden na alternativni način koristeći Bohr-Sommerfeldov kvantizacijski uvjet.

$$\oint \vec{p}\, d\vec{r} = (n+\underbrace{\gamma}_{\text{fazna korekcija}}) 2\pi\hbar = (n+\gamma)h$$

-> princip korespodencije daje: $E_{n+1}(k_z) - E_n(k_z) = \frac{2\pi\hbar}{T(E_n(k_z), k_z)}$

Izgled vrpci:

- imamo sl. el. u polju $\vec{B}$ $\quad \omega_c = \frac{eB}{mc}$ ← ciklotronska masa = slobodna masa
- uzimamo 3D el. plin; zobranjujemo gibanje duž z-osi (to je translaciono gibanje, ne zanima nas)



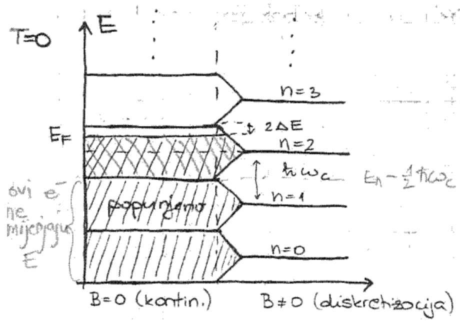
$(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2$ → h u raznim gauge-ima ali u svakom baždarenju:

$$E_n = \hbar\omega(n_c + \tfrac{1}{2})$$

→ odgovara 2D HO - nivoi degenerirani.

→ ekvidistantni nivoi
→ cijepanje na pojaseve
→ prosječna energija nije se promjenila

220

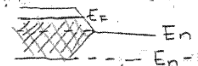


$$E_n = \hbar\omega_c(n+\tfrac{1}{2})$$
↳ odgovara 2D HO.

Sve promjene E dolaze od zadnjeg sloja (po običaju sve se događa u blizini E_F)

Ukupna energija ovakvog sustava je promijenjena zbog uključivanja polja B. ΔE popunjenih ploha

je = 0, ali mijenja se energija djelomično popunjene posljednje plohe:



$$\Delta E = \underbrace{\left[E_n - \tfrac{1}{2}\left(E_F + \left(E_n - \tfrac{1}{2}\hbar\omega_c\right)\right)\right]}_{\delta E} \cdot n_F \cdot \underbrace{\left[E_F - \left(E_n + \tfrac{1}{2}\hbar\omega_c\right)\right]}_{\delta Q}$$

srednja E vrpce

$\boxed{\text{srednja promjena energije 1 elektrona } (\delta E)}$

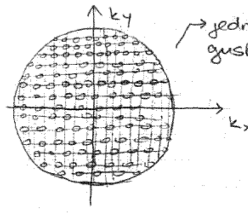
$\boxed{\text{gustoća stanja na Fermi nivou}}$

$\boxed{\text{broj elektrona koji idu na n-ti nivo } (\delta Q)}$

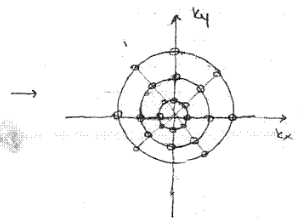
$$\Delta E = -\frac{n_F}{2}\left[(E_n - E_F)^2 - \frac{\hbar^2\omega_c^2}{4}\right] \Leftarrow$$

$$\Delta E = \delta E\, \delta Q$$

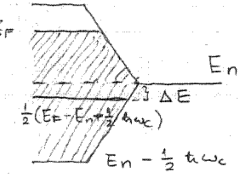
$\boxed{\text{samo elektroni s energijom } E_n - \tfrac{1}{2}\hbar\omega_c < E < E_F \text{ ulaze u igru.}}$



→



=



→ ovdje smo pp da je gustoća stanja oko E_F konstantna tj. n_F = cte.

Ako je zadnja vrpca ~~...~~ : prazna (ili puna): $E_F = E_n \pm \frac{\hbar\omega_c}{2}$,
=> ΔE = 0.

Uvjet maksimuma ΔE: $E_F = E_n = \hbar\omega_c(n+\frac{1}{2})$ => $\Delta E = \text{max} = \frac{n_F}{8}\hbar^2\omega_c^2$
<=> POLUPOPUNJENA zadnja ploha. (svi e⁻ idu gore u energiji)

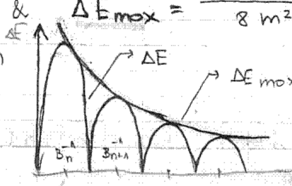
$$E_F = \hbar\frac{eB_n}{m_c c}(n+\tfrac{1}{2}) \Rightarrow B_n = \frac{m_c c \cdot E_F}{e\hbar(n+1/2)} \to B_n^{-1} = \frac{e\hbar}{m_c c E_F}(n+\tfrac{1}{2}) \Rightarrow B$$

(polupopunjeno)

$$\& \quad \Delta E_{max} = \frac{n_F \hbar^2 e^2 B_n^2}{8 m^2 c^2} \sim (B^{-1})^{-2}$$

B_n^{-1} su ekvidistantni (zgodno za crtanje) (*)

Na skali 1/B maksimumi su ekvidistantni, također i



→ ΔE

→ ΔE_{max} ovojnica ~ $(B^{-1})^{-2}$ (trne)

svaki put kada neki n naleti na E_F imamo max.

- koko raste polje šire se razmaci nivoa E_n (mijenja se ω_c)
- ω_c raste, B_n pada => maksimumi na (*) su sve manji

$$\frac{1}{B_n} = \frac{\hbar e}{m_c E_F}\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

↳ bitno da se dogodi na skali $1/B$: ekvidistantni maksimumi i minimumi (svaki put kod E_n prođe kroz E_F ΔE je max., svaki put za drugi B_n dobivamo max.)

• **De Haas van Alphenov efekt** (niske T i visoka B)

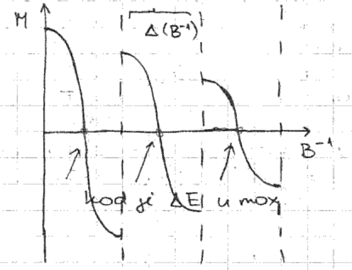
($M = \frac{\partial \Delta E}{\partial B}$ magnetizacija oscilira)

E_{plina} ovisi o $\vec{B}$; χ oscilira s promjenom $\vec{B}$ jer

$$\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 E_{plina}}{\partial B^2}$$

(vidjet ćemo kasnije)
↳ (superpozicija nekoliko perioda)

To znači da magnetski moment stvoren orbitalnim gibanjem elektrona oscilira (ekvidistantno na skali B^{-1})



↳ Oscilacije M-a na skali $1/B$ su ekvidistantne

$$\Delta E_{MAX} = \frac{n_F \hbar^2 e^2 B_n^2}{8 m^2 c^2}$$

Iz $B_n^{-1} = \frac{e\hbar}{m_c c E_F}\left(n+\frac{1}{2}\right)$

$$\Delta\frac{1}{B} = -\frac{\Delta B_n}{B_n^2} = \frac{e\hbar}{\cancel{2}mcE_F} \qquad \Delta\frac{1}{B} = -\frac{\Delta B}{B^2}$$

$$\Rightarrow \Delta(B_n^{-1}) = \frac{e\hbar}{\cancel{2}m_c c E_F}$$

↳ udaljenost između oscilacija na skali

- Za mali B, oscilacije su jako guste, u tom području eksperimentalno se vidi srednja vrijednost (envelopa).

Važno: Prema teoremu Bohra i Van Leeuwena, niti jedno svojstvo elektronskog sustava u termalnoj ravnoteži ne može ovisiti o $\vec{B}$ => ovdje je χ oscilatorna (na niskim T i visokim B) => ovo je potpuno kvantni efekt!

*Dodatak: [Kittel] 259 str. De Haas-Van Alphenov efekt

U jakom magnetskom polju (B>>) valne funkcije slobodnih elektrona u metalu nisu više ravni valovi i energija više nije $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Izvodom od prije smo dobili za energije:

$l \in N_0$ $\quad E = \hbar\omega_c\left(l+\frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \to 2D: E = \hbar\omega_c\left(l+\frac{1}{2}\right)$ ①

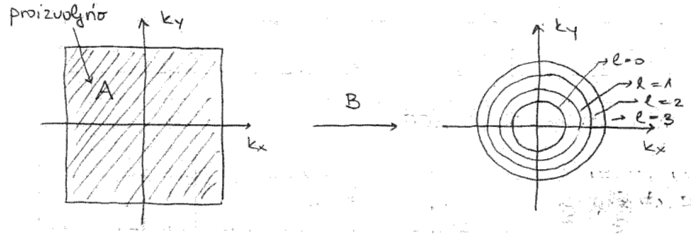
2D teorija: Već smo izveli:

② $\quad \omega_c = \frac{2\pi e B}{\hbar^2 c}\frac{\partial E}{\partial A} \Rightarrow dA = \frac{2\pi e B}{\omega_c \hbar^2 c} dE \quad / \int$

$$\Rightarrow A = \frac{2\pi e B}{\omega_c \hbar^2 c} E$$

① i ② => kvantizacija orbita: $A = \frac{2\pi e B}{\hbar c}\left(l+\frac{1}{2}\right)$

=> u magnetskom polju se površina između orbita u k-prostoru kvantizira: $l = 0, 1, 2, \ldots$

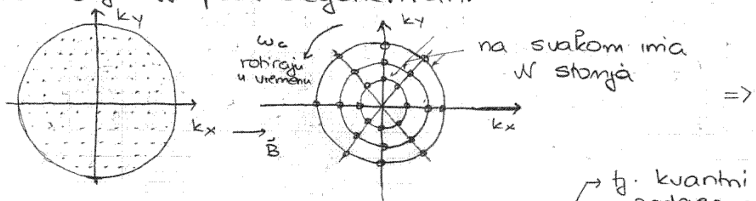


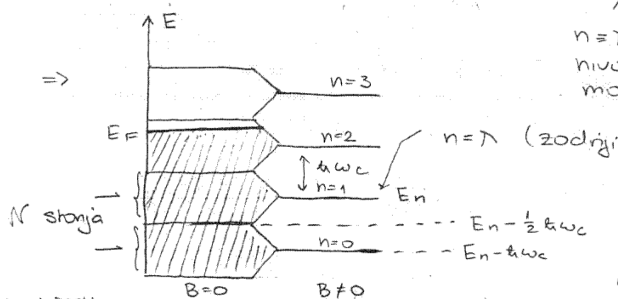
površina između kružnica je:
$$\Delta A = \frac{2\pi e B}{\hbar c}$$

A što je sa stanjima u k-prostoru?

Za slobodni elektronski plin stanja (energije) opisana su kvantnim brojevima k_x i k_y tj. $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$

Kad uključimo polje B imamo: $E = \hbar\omega_c(l + 1/2)$ => nema više ovisnosti o k_x i k_y već samo o kvantnom broju l (koji je kvantiziran). Može se pokazati da $\forall l$ postoji u kristalu sa stranicama L_x, L_y $N = \frac{m\omega_c}{2\pi\hbar}L_x L_y$ različitih stanja => svaki nivo E_l je N-puta degeneriran.



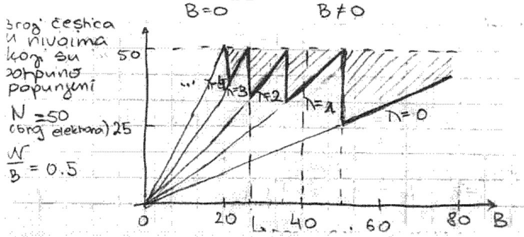


↳ tj. kvantni broj zadnjeg nivoa koji je potpuno popunjen

$n = \lambda(B)$ je zadnji popunjeni nivo (jer je $N \sim B$, λ je manji što je B veći)

$n = \lambda$ (zadnji popunjeni nivo)

$$E_n = \hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

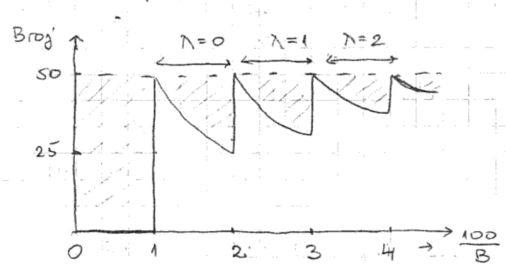


Osjenčano područje daje broj čestica u nivoima koji su okupirani djelomično

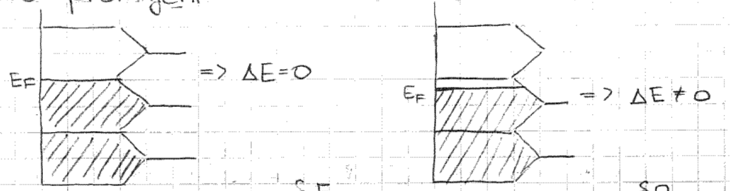
Na B=40 imamo $\lambda=1$, nivoi n=0 i n=1 su potpuno popunjeni, a 10 čestica je na nivou n=2. Na B=50 nivo n=2 je

Vidi se periodičnost na skali $\frac{1}{B}$

$\Rightarrow$



Energija sistema u magnetskom polju se promijeni! Ako su sve „plohe" nastale „dijeljenjem" zbog magnetskog polja popunjene do kraja energija se ne mijenja, ali ako nisu energija se godno promijeni.



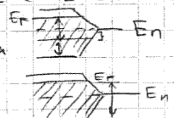
$$\Delta E = \underbrace{\left[E_n - \frac{1}{2}\left(E_F + \left(E_n - \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right)\right)\right]}_{\delta E} \underbrace{n_F\left[E_F - \left(E_n - \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right)\right]}_{\delta Q}$$

$$= -\frac{n_F}{2}\left[(E_F - E_n) - \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right]\left[(E_F - E_n) + \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right]$$

$$= -\frac{n_F}{2}\left[(E_F - E_n)^2 - \frac{\hbar^2\omega_c^2}{4}\right] = -\frac{n_F}{2}\left[\left(E_F - \frac{\hbar e}{mc}\left(l + \frac{1}{2}\right)B\right)^2 - \frac{\hbar^2 e^2}{4m^2c^2}B^2\right]$$

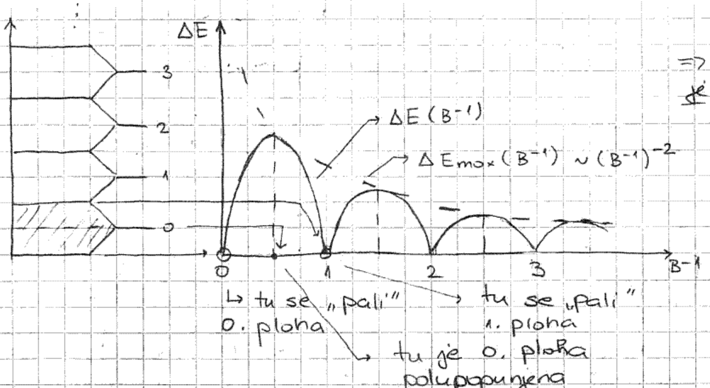
$\delta E \rightarrow$ srednja promjena energije 1 elektrona

$\delta Q \rightarrow$ broj elektrona koji sjednu na nivo λ



$\rightarrow$ vidi se da je max. doprinos ΔE ako je „ploha" polupopunjena ($E_F = E_n$)

$$\Delta E_{max} = \frac{n_F \hbar^2 e^2}{8m^2c^2} B^2 \sim (B^{-1})^{-2}$$



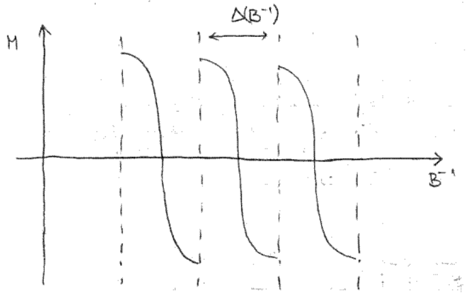
$\Rightarrow$ ovdje se vidi da je ΔE periodična po B^{-1}

Magnetizacija uzorka: $\vec{M} = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial B}$

↳ jer je $F = E - \cancel{TS} = 0$

Susceptibilnost: $\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 E}{\partial B^2}$

! Kao što je i ΔE tako su i $\vec{M}$ i χ periodične funkcije B^{-1}!



$\rightarrow$ M, χ osciliraju s B^{-1}!

↳ de Haas van Alphenov efekt!

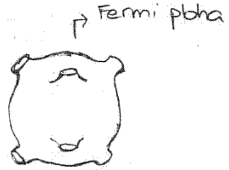
Razmotrimo: $A = \frac{2\pi e B}{\hbar c}\left(l + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{\hbar c A}(l + 1/2)$

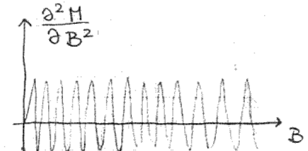
$$\Rightarrow \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c}\frac{1}{A_{extrem}} \qquad \frac{1}{B_{l+1}} - \frac{1}{B_l} \quad \text{max.}$$

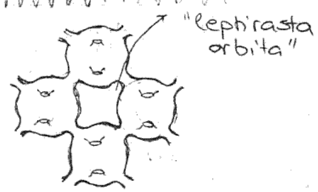
↳ površina ekstremalne orbite

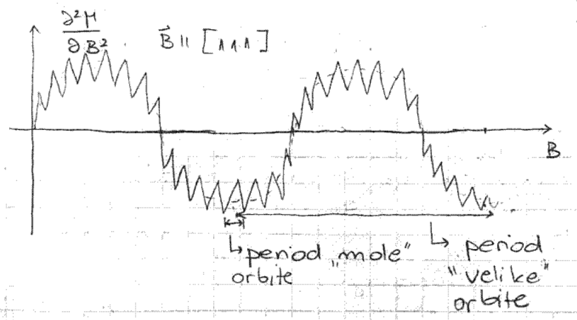
Mjerenjem perioda $\Delta(B^{-1})$ iz mjerenja magnetizacije možemo izračunati površinu ekstremalne orbite A_{extrem}. Vršenjem takvih mjerenja za više pravaca $\vec{B}$ možemo rekonstruirati Fermijevu površinu. [To je metoda mjerenja F. plohe]

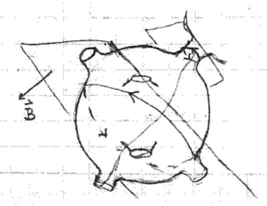
Npr. zlato $\qquad \vec{B} \parallel [110]$









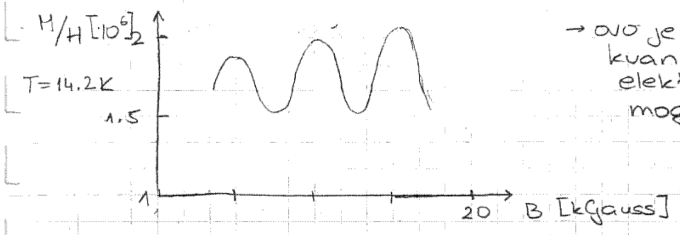


$$M(B) = -\frac{1}{V}\frac{\partial F(B)}{\partial B} \qquad F \text{ - slobodna energija}$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B}, \quad \chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$$

U linearnoj aproksimaciji $\frac{M}{H} = \frac{\partial M}{\partial H}$. Ali ovdje su nelinearni efekti ključni pa mora $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$

Ovo su dobili Haas i van Alphen:



→ ovo je posljedica kvantizacije zatvorenih elektronskih orbita u magnetskom polju

Za mala polja, $B \ll$, su nam $\hbar\omega \ll$ pa se nivoi brzo pune $\Rightarrow \Delta E$ vrlo brzo oscilira.

Onsager: $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c}\frac{1}{A_{extrem}}$ → površina ekstremalne orbite.

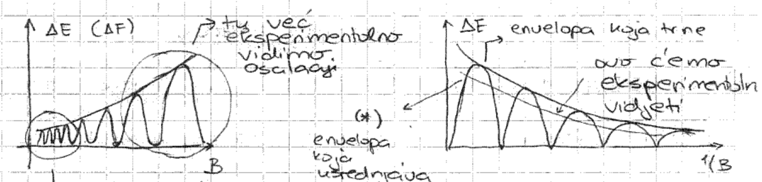
↳ promjena B po jednom periodu.

$A_{extrem} = A(k_z) \rightarrow \frac{\partial A}{\partial k_z} = 0$

$B \to 0 \Rightarrow \underbrace{\left(\Delta \frac{1}{B}\right)}_{\text{ekvidist.}} = -\frac{1}{B^2}\Delta B \;\&\; \Rightarrow \Delta B \to 0$

[Napomena: Znamo da je $\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$, $F = E - \cancel{TS}^{\,0}$ $\Rightarrow \chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 E}{\partial B^2}$] ⇒

$\Rightarrow \Delta F \mapsto \Delta E$



↳ vrlo guste oscilacije koje se ne mogu eksperimentalno pratiti (vidi se samo enuelopa ΔE_{max})

- **Dobivanje Landau (tj. kvantne) susceptibilnosti [granica malih polja]**

$\Delta E_{max} = \frac{1}{8} n_F \hbar^2 \omega_c^2 \Rightarrow \Delta E_{max} \sim n_F \cdot (\hbar\omega_c)^2 \sim B^2$ (jer $\omega_c = \frac{eB}{mc}$)

(promjena en. po jedinici volumena jer $\frac{1}{V}$ uloženo)

$\& \quad \chi_L \sim \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial B^2}$ → oscilira, ali za mala polja ponaša se kao enuelopa koja ide $\sim B^2$

$\Rightarrow \chi_L \sim (-n_F)$ tj. $\left(\chi_L = -\frac{\partial^2}{\partial B^2}\left[\frac{n_F \hbar^2\omega_c^2}{8}\right] = -\frac{\partial^2}{\partial B^2}\left[\frac{n_F\hbar^2}{8}\frac{e^2B^2}{m^2c^2}\right] = -\frac{\hbar^2 e^2}{4m^2c^2} \ldots\right)$

$\Rightarrow$ Landau susceptibilnost dobivamo direktno iz gustoće stanja

$\chi_L \sim (-n_F)$ (za „enuelopu" → vrijedi dobro za mala polja)

↳ prosječna dijamagnetska susceptibilnost ~ gustoći stanja

$\chi_L = -\frac{1}{2} n_F \mu_B^2$

B ≪: (→ odaberemo enuelopu koja usrednjava (*)) → odatle predfaktori)

2D slučaj: $\chi_L = -\frac{4}{3}\mu_B^2 n_F$ $\qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$

razlika u χ_L za 2D i 3D je samo u numeričkom faktoru

3D slučaj: $\chi_L = -\frac{2}{3}\mu_B^2 n_F \neq f(T)$ ⇝ granica de Haas-van Alphenovog efekta za mala polja

↳ uzimajući u obzir translacije
↳ spektar nije potpuno diskretan ⇒ duž z osi k je kontinuiran (oscilacije su skrivene)

$\chi < 0$ jer je $\Delta E > 0 \Rightarrow$ ukupna energija je povećana (kvantno Lentzovo pravilo)

(napomena: izvod preko slob. en.: Supek 566-573)

- Zaključak: Za sustav slobodnih elektrona pojavila se magnetizacija. To je rezultat KVANTIZACIJE ORBITA (u k-prostoru). Da toga nije bilo ne bi bilo niti efekta (Bohr - van Leeuwen teorem)

(Landauov dijamagnetizam u periodičkoj rešetki zahtjeva kompliciraniju analizu)

29. 5. 2002.

Paramagnetizam

③ LANGEVINOV PARAMAGNETIZAM (spinski paramagnetizam)

↳ u kristalima, za vezane elektrone (d, f elektroni)

- pp. da imamo nesparene elektrone na čvorištima (spin $\frac{1}{2}$)
- spinovi međusobno ne interagiraju, interagiraju samo s magnetskim poljem.
- atomi s parcijalno popunjenom ljuskom ⇒ permanentni magnetski dipolni moment (doprinos $\vec{l}$ i $\vec{s}$) (izolatori)
- nuklearne magnetske momente zanemarimo, imamo doprinose dubokoležećih elektrona

→ Maksimalna M je za T=0, za T≠0 neuređenost se odupire orijentaciji dipolnih momenata u smjeru polja.

$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$ svaki atom se ponaša kao magnet momenta $\vec{\mu}$

↘ energija interakcije magnetskog dipolnog momenta $\vec{\mu}$ s poljem $\vec{B}$.

pp nema interakcije između atoma.

$\vec{B} = B\cdot\hat{z}$

$H = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$ → suma po svim čvorištima

okoje u pitanju tezor.

$\Rightarrow E = -B_z \sum_i \hat{\mu}_z^i$

$\vec{\mu} \parallel \vec{B}$ ↳ permanentni magneti koji se žele urediti prema $\vec{B}$-u.

$\hat{\imath}$ projekcije na os z su diskretne

Atomi su lokalizirani pa zadovoljavaju Boltzmanovu statistiku.

na pojedinim čvorištima.

$\mu_z \longmapsto \sigma_z = \pm 1$

↖ ↗ → ↘ ↙ ↙ ↑ $\exists$ ali nisu uređeni

$\vec{B}$ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓ polje $\vec{B}$ ih uređuje

Rješavali smo već taj problem kod feroelektrika (imali smo kvazispin 1/2).

Izvod Langevinove susceptibilnosti

$\exists$ fizikalne pp.

① Klasično Atomi u kristalu su odvojeni ⇒ automatski je zadovoljen Paulijev princip. Računamo $\vec{M}$ iz klasične MB raspodjele uzevši u obzir da su nivoi kvantizirani.

Curie-Weissov zakon

Fermi-Diracova raspodjela

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon-\mu)/k_BT] + 1}$$

$\mu = \mu(T)$ i odabire se tako da totalni broj čestica bude N. Za $T=0$ $\mu = \varepsilon_F$

Za $(\varepsilon - \mu) \gg k_BT$

$\Rightarrow f(\varepsilon) \cong \exp[(\mu-\varepsilon)/k_BT]$ Maxwell-Boltzmanova raspodjela

Pretpostavljamo da se svaki atom ponaša kao mali magnet momenta $\vec{\mu}$ (takav $\vec{\mu}$ može nastati iz nepopunjenih ljuski d- ili f-elektrona u ionima prijelaznih metala ili rijetkih zemalja). U magnetskom polju $\vec{B}$ svaki mali magnet će imati energiju $-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$. Pretpostavimo da je svaki atom neovisan o susjedima; zato što je lokaliziran zadovoljava Boltzmannovu statistiku. Dio (broj) atoma koji imaju magnetski moment $\vec{\mu}$ bit će proporcionalan sa:

$$n(\vec{\mu}) = e^{\vec{\mu}\cdot\vec{B}/k_BT}$$

Ako pretpostavimo da svaki magnet može slobodno rotirati (u klasičnoj fizici pretpostavljamo da se kut između dipola i $\vec{B}$ mijenja kontinuirano) onda je srednji magnetski moment:

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \left[\int \vec{\mu}\, e^{\vec{\mu}\cdot\vec{B}/k_BT} d\Omega\right] \Big/ \left[\int e^{\vec{\mu}\cdot\vec{B}/k_BT} d\Omega\right]$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{\beta\mu B\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 2\pi \int_{-1}^{1} e^{\beta\mu B x} dx = \frac{2\pi}{\beta\mu B}\cdot\left[e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}\right]$$

$\cos\vartheta = x$

$-\sin\vartheta\, d\vartheta = dx$

$$\int \vec{\mu}\, e^{\vec{\mu}\cdot\vec{B}/k_BT} d\Omega = \hat{x}\int_0^{\pi} \mu \sin^2\vartheta\, e^{\beta\mu B\cos\vartheta} d\vartheta \underbrace{\int_0^{2\pi}\cos\varphi\, d\varphi}_{=0} + \hat{y}\int_0^{\pi}\mu\sin^2\vartheta\, e^{\beta\mu B\cos\vartheta} \underbrace{\int_0^{2\pi}\sin\varphi\, d\varphi}_{=0}$$

(uzimamo da je polje u smjeru osi z (odabir))

$$\begin{cases} \vec{\mu} = \mu_x\hat{x} + \mu_y\hat{y} + \mu_z\hat{z} = \mu\sin\vartheta\cos\varphi\,\hat{x} + \mu\sin\vartheta\sin\varphi\,\hat{y} + \mu\cos\vartheta\,\hat{z} \\ \vec{B} = B\cdot\hat{z} \end{cases}$$

$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

$$+ 2\pi\hat{z}\int_0^{\pi} \mu\cos\vartheta\,\sin\vartheta\, e^{\beta\mu B\cos\vartheta} d\vartheta = 2\pi\hat{z}\mu\int_{-1}^{1} x\, e^{\beta\mu x} dx$$

$$= \begin{bmatrix} x = u & dx = du \\ dv = e^{\beta\mu B x} & v = \frac{1}{\beta\mu} e^{\beta\mu B x} \end{bmatrix} = \left\{\frac{\mu\cdot x}{\beta\mu} e^{\beta\mu B x}\Big|_{-1}^{1} - \int_{-1}^{1}\frac{\mu}{\beta\mu B} e^{\beta\mu B x} dx\right\}\hat{z}$$

$$= \left\{\frac{1}{\beta}\left[e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}\right] - \frac{1}{\beta^2\mu}\left[e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}\right]\right\}\hat{z}\cdot 2\pi$$

$$= 4\pi k_BT\left\{ch(\beta\mu B) - \frac{k_BT}{\mu B} sh(\beta\mu B)\right\}\hat{z}$$

$\Rightarrow \langle\vec{\mu}\rangle = \hat{z}\langle\mu_z\rangle$ ← u smjeru polja

$$\Rightarrow \chi = N\frac{\partial\langle\mu_z\rangle}{\partial B} \overset{?}{=} \frac{N}{k_BT}\left\{\langle\mu_z^2\rangle - \langle\mu_z\rangle^2\right\}$$

$$= \frac{N}{k_BT}\left\{\frac{1}{3}\langle\mu^2\rangle - \langle\vec{\mu}\rangle^2\right\}$$

$\frac{\beta\mu B}{2\pi}\cdot\frac{4\pi}{\beta}$

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \hat{z}\cdot 2\mu B\left\{ch(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B}sh(\beta\mu B)\right\} \xrightarrow[B\ll]{} \hat{z}\cdot 2\mu B\left\{1 + \ldots - \frac{1}{\beta\mu B}(\beta\mu B \ldots\right.$$

(razvoj ch i sh)

$\Rightarrow \langle\vec{\mu}\rangle \longrightarrow 0$ za $B \ll$

kad je B jako malen.

$\Rightarrow \chi \cong \frac{1}{3}\frac{N}{k_BT}\langle\mu^2\rangle$ Curiev zakon za paramagnetsku susceptibilnost

• Nama je prirodnije povezati svaki magnet sa spinskim angularnim momentom $\vec{S}$ koji je kvantiziran duž smjera magnetskog polja: (→ kvantizacija stanja)

$$\vec{\mu}\cdot\vec{B} = g\mu_B B S_z \qquad \mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 9.27\cdot 10^{-24}\,\mathrm{J/T}$$

Bohrov magneton

gdje S_z ide od $-S$ do S (u koracima po 1).

$g \approx 2$ za elektron $(S = \frac{1}{2})$

Dakle, sada uzimamo u obzir da su nivoi kvantizirani (E_i)

$$\Rightarrow \langle\mu_z\rangle = \frac{\sum_i \mu_i\, e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

$\beta\mu_i B$

↳ prosječna vrijednost magnetskog dip. momenta u termodinamičkoj ravnoteži na temperaturi T

$i \Rightarrow$ broj kvantnog stanja

$E_i = -\vec{\mu}_i\cdot\vec{B}$ energija dipola u i-tom kvantnom stanju

Partcijska funkcija jednog atoma: $Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{\beta \vec\mu_i \cdot \vec B}$

Uočimo: $\sum_i \mu_i e^{\beta \vec\mu_i\cdot\vec B} = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial B}\sum_i e^{\beta\vec\mu_i\cdot\vec B}\right)$

$\Rightarrow \langle \mu_z\rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial B}\ln Z$

$\tilde N \to$ ukupan broj atoma

$\bar\mu = k_B T \frac{\partial}{\partial B}\ln Z$

$Z = \left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)^{\tilde N}$ kanonska raspodjela

$N = \frac{\tilde N}{V}$

$M = N k_B T \frac{\partial}{\partial B}\ln Z$

$\frac{F}{V} = -N k_B T \ln Z$

$M = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$

Klasično:

$Z = \sum e^{\beta\vec\mu_i\cdot\vec B} \nearrow Z = C\int_{-1}^{1} e^{\beta\mu B x}\,dx = \frac{C}{\beta B\mu}\left[e^{\beta B\mu} - e^{-\beta B\mu}\right] = \frac{C}{a}\left[e^a - e^{-a}\right]$

kontinuirana promjena kuta između $\vec F$ i $\vec B$ $\Leftarrow$

$a = \frac{\mu B}{k_B T}$ $\quad \frac{\partial}{\partial B} = \frac{\partial a}{\partial B}\frac{\partial}{\partial a} = \frac{\mu}{k_B T}\frac{\partial}{\partial a}$

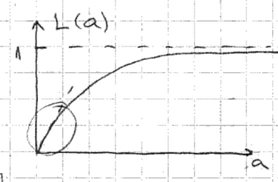
$$M = N\mu \frac{\partial}{\partial a}\ln\left[\frac{C}{a}\left[e^a - e^{-a}\right]\right] = N\mu \underbrace{\left[-\frac1a + \frac{e^a+e^{-a}}{e^a-e^{-a}}\right]}_{\text{Langevinova funkcija}}$$

$L(a)$

$\Rightarrow M = N\mu L(a)$, $a = \frac{\mu B}{k_B T}$ $\quad\mu$ - iznos dipolnog momenta atoma

$$L(a) = -\frac1a + \frac{e^a+e^{-a}}{e^a-e^{-a}} = \mathrm{cth}\, a - \frac1a$$

Izgled Langevinove funkcije:



Susceptibilnost:

za $a \ll 1$, $L(a)\simeq \frac a3$

↳ visoke T $\quad\Rightarrow M = \underbrace{\boxed{\frac{N\mu^2}{3k_BT}}}_{\chi} B$

Za e^-: $\mu = 10^{-20}$ erg/Gauss, T = sobna, $B = 10^4$ Gauss (1 T) $\Big\}$ $a = \frac{\mu B}{k_B T} \approx 2\cdot 10^{-3}$ pa gornja aproksimacija vrijedi

$\chi = \frac{M}{B} = \frac{N\mu^2}{3k_BT} \sim \frac1T$ $\quad$ Curiev zakon (za malo B) $\quad \chi\sim\frac1T$ ↳ divergira za $T\to 0$

↳ odlično vrijedi za neke paramagnetske soli

$Gd(C_2H_5SO_4)_3\cdot 3H_2O$

② Kvantni proračun

Kvantna fizika ne opravdava pretpostavku kontinuirane promjene orijentacije dipola. Broj mogućih orijentacija ovisi o ukupnom kvantnom broju momenta impulsa $\vec j$.

Za određeni $\vec j$ projekcija dipola na magnetsko polje je: (iz 1. reda r.s)

$(\vec\mu = g\mu_B\vec j) \Rightarrow \mu_i = g\mu_B m_i = j, j-1, \dots, -j+1, -j$

totalni angularni moment $\vec L + \vec S$ atoma

$\mu_B \equiv \frac{|e|\hbar}{2mc} = 9.27\cdot10^{-23}$ J T

g → Landéov faktor (faktor spektroskopskog razdvajanja) (spektroskopski)

Za slobodni atom: $g = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$

Za spin elektrona $g = 2.0023$ → odnos broja μ_B i jedinica $\hbar$ momenta impulsa

$g\mu_B \equiv -\gamma\hbar$

↳ žiromagnetski odnos (omjer magnetskog momenta i momenta impulsa)

Uvodimo supstituciju: $x \equiv \frac{\overbrace{\mu_B g j}^{\mu^{max}} B}{k_B T}$ i računamo

$Z = \sum_i e^{\beta\mu_B m_i B}$ $\qquad \sum_{i=-j}^{j}$ = suma po svim projekcijama magnetskog dipola na smjer $\vec B$

$$Z = \sum_{i=-j}^{j} e^{x\frac{m_j}{j}} = e^x + e^{x\frac{j-1}{j}} + \dots + e^{-x\frac{j-1}{j}} + e^{-x} = e^x\frac{1-e^{-\frac xj(2j+1)}}{1-e^{-\frac xj}}$$

$$= \frac{\mathrm{sh}\left(x+\frac{x}{2j}\right)}{\mathrm{sh}\frac{x}{2j}}$$

broj atoma po jedinici volumena

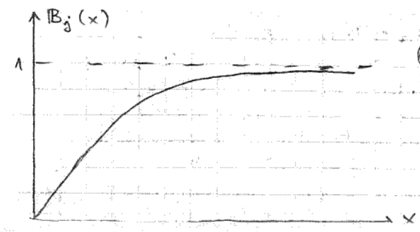
$$M = -\frac1V\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = N k_B T\left(\frac{\partial}{\partial B}\ln Z\right)_T = N g\mu_B j \underbrace{\frac{1}{2j}\left[(2j+1)\mathrm{cth}\left(x+\frac{x}{2j}\right) - \mathrm{cth}\frac{x}{2j}\right]}_{\equiv B_j(x)}$$

$\langle\mu\rangle = g\mu_B j\, B_j(x)$

$$\boxed{\begin{aligned} M &= N \overbrace{g\mu_B j}^{\mu_i^{Max}} B_j(x) \qquad x\equiv\frac{g\mu_B j B}{k_BT} \\ B_j(x) &\equiv \frac{2j+1}{2j}\,\mathrm{cth}\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j}\,\mathrm{cth}\left(\frac{1}{2j}x\right)\end{aligned}}$$

Brillouinova funkcija (analogon klasične Langevinove u QM)

→ dobro slaganje kod nekih soli i prijelaznih metala ②



$\lim_{x\to\infty} B_j(x) = 1$

Dva granična slučaja:

1) $E_{TERM} \ll E_{MAG}$ → svi dipoli su u smjeru polja

$g j \mu_B B \gg k_B T \Rightarrow x \gg \Rightarrow B_j(x) \to 1 \Rightarrow M = N g j \mu_B$

2) $E_B \ll E_T$ $(kT \gg \mu_B g j B \Rightarrow x \ll)$

$$B_j(x) \simeq \frac{j+1}{3j} x, \quad x \ll 1 \qquad M = \frac{N(\mu_B g)^2 j(j+1)}{3 k_B T} B$$

(razvoj: $\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$)

što je u skladu s Curievim zakonom: $\chi = \frac{N \mu_B^2 p^2}{3 k_B T}$

$p = g\sqrt{j(j+1)}$ → efektivni broj magnetona (μ_B)

(Vrijedi za one čvrste tvari u kojima su mag. ioni ili atomi dovoljno udaljeni jedni od drugih tako da nema interakcije između njih)

(u vrlo jakim $\vec{B}$, $k_B T \gg \mu_B g j$ samo oko apsolutne nule (za polje 10 T, $T \sim 10$ K))

Na sobnoj T: $N \sim 5 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$, $g = 2$, $j = 1/2$ $(l = 0)$ } $\chi = 10^{-4}$ — 50 puta veći od χ dij.

↳ najjednostavnija situacija: čitav spektar ima 2 stanja

Zašto nisu sve tvari paramagnetične?

U većini atoma i molekula elektroni se nalaze u parovima, a u svakom paru elektroni su prisiljeni imati suprotno usmjerene momente (tj. spinove, smjer mag. mom. suprotan je smjeru impulsnog momenta elektrona). Stoga se magnetski momenti elektrona u svakom paru točno poništavaju. Sve što preostaje jest dijamagnetizam. Međutim, neke molekule sadrže neparan broj elektrona, pa u njima, očito, nije moguće potpuno poništavanje u parovima. Npr. u dušičnom oksidu, NO, ima 15 e⁻, to je paramagnetičan plin. Atomi nekih grupa elemenata među kojima se ističu elementi koji se u periodnom sustavu elemenata nalaze oko gadolinija i oko željeza sadrže nesparene elektrone koji se u magnetskom polju mogu relativno lako usmjeriti. (Magnetski momenti takvih atoma često uključuju i doprinos orbitalnog gibanja) U metalnim vodičima su „slobodni" elektroni koji lutaju kroz ionsku rešetku metala obično paramagnetični. Sve su to kvantne pojave. I dijamagnetizam se temelji na kvantnoj mehanici. Razmotrimo dva elektrona koji u atomu kruže suprotnim smjerovima. Prema našem objašnjenju dijamagnetizma on nastaje zbog toga što vanjsko polje $\vec{B}$ uzrokuje da se jedan elektron malo ubrza, a drugi malo uspori. Zašto se stoga oba elektrona ne promijene tako da bi njihovi magnetski momenti bili usmjereni jednako u smjeru polja?

Razlog je tome taj što najčešće dva elektrona zbog QM zakona moraju zadržati suprotan smjer gibanja u stazi, slično kao što se njihovi spinovi moraju sparivati sa suprotnim usmjerenjem.

Nadalje, zbog toplinskog gibanja čestica u tvarima i preostali nespareni magnetski momenti teže da se slučajno (nasumično) usmjere. Ako bi se mag. dipolni momenti svih elektrona u nekoj tvari mogli slobodno usmjeriti tada bismo očekivali da će se u vanjskom polju $\vec{B}$ pretežno usmjeriti u smjer polja jer je to stanje njihove najniže energije u vanjskom polju. Međutim usmjerenje elektronskih magnetskih momenata daleko je od potpunog.

• Zašto se ne vidi dijamagnetizam?

Iz omjera $\frac{\chi_{par}}{|\chi_{dij}|} = 50$ => proizlazi da dijamagnetizam dolazi do izražaja samo ako su ljuske zatvorene ↔ nema permanentnog dipolnog momenta)

$(\chi_d \sim (-10^{-5}),\ \chi_p \sim 10^{-3})$

• Na koje elemente primijeniti gornje rezultate?

Na grupe atoma sa nezatvorenom ljuskom: 3d, 4d, 4f, 5d, 5f. 1. i 3. grupa su dobro istražene. (2. grupa ne doprinosi jer je zadnja podljuska s)

① Grupa željeza (ioni): 3d

$p = g\sqrt{j(j+1)}$

Dobro slaganje s eksperimentom ⟺ $j \to s$. Zamrzavanje orbitalnog momenta impulsa („Quenching of the orbital momentum"): elektroni u 3d ljusci osjećaju jako djelovanje kristalnog potencijala => mijenja se energetska shema elektrona.

U modelu potpuno zamrznutog impulsa => srednja vrijednost projekcije orbitalnog momenta impulsa na smjer polja = 0.

Na energetskoj ljestvici nivo $l = 0$ je duboko ispod ostalih orbitalnih stanja => energetski nivoi dipola određeni su spinom. Za neki s dobivamo cijepanje nivoa u $2s+1$ nivoa.

$g = 2 \Rightarrow p = 2\sqrt{s(s+1)}$

"QUENCHING": $\vec{\mu} \sim (\vec{L} + 2\vec{S})$ Zašto nema $\vec{L}$-a u priči?

Pretpostavili smo da ∃ permanentni dipoli (u osnovnom stanju ima spina), što je s $\vec{L}$-om u osnovnom stanju?

↳ iz eksperimenta: ovaj dio ne doprinosi

$$\langle G | L_z | G \rangle = \int g(\vec{r}) L_z g(\vec{r}) d\vec{r}$$

↳ $\in \mathbb{R}$ jer je L_z hermitski operator a oni imaju realne svojstvene vrijednosti

Tvrdnja: ako je osnovno stanje nedegenerirano zbog efekta kristalnog polja onda je ovaj matrični element jednak nuli.

$g(\vec r) \in \mathbb{R}$ jer je nedegenerirano (Ako je stanje nedegenerirano za njega uvijek možemo izabrati fazu da je nula)

$\Rightarrow \langle G|L_z|G\rangle = \int d^3r\, g(\vec r)\, i\frac{\partial}{\partial\varphi} g(\vec r) = 0$ — $\frac{\partial}{\partial\varphi}$: pronoći, tokom fazu da je $g(\vec r)\in\mathbb{R}$

↳ da bi bilo $\in \mathbb{R}$

$L_z \to \in \mathbb{C}$

↳ imaginaran, a ne smije biti

Za nedegenerirano osnovno stanje (kod 3 jaka kristalna polja koja razbijaju sfernu degeneraciju) imamo:

$\langle G|L_z + 2S_z|G\rangle = \langle G|2S_z|G\rangle$ ⇒ doprinosi samo spin ⇒ PARAMAGNETIZAM.

Degeneracija osnovnog atomskog stanja potječe od rotacione simetrije. Budući da atom u kristalu ne živi u rot. simetriji ⇒ nema degeneracije.

npr. d-ljuska 5× degen. → to vrijedi za sam atom, u kristalu se degeneracija lomi.

$\Rightarrow \bar M = N g \mu_B S B_s\left(\frac{g\mu_B S B}{k_B T}\right)$

Za $S=\frac12$, $g=2$ ⇒ $Z \sim \left(e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}\right)^{\tilde N}$ — duž polja, suprotno polju; $\tilde N$ br. atoma, $N = \tilde N/V$

$Z = e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}$

$\langle \mu_z\rangle = \mu_B\left[\frac{e^{\beta\mu_B B} - e^{-\beta\mu_B B}}{e^{\beta\mu_B B}+e^{-\beta\mu_B B}}\right] = \mu_B \operatorname{th}\left[\frac{\mu_B B}{k_B T}\right]$

⇒ Magnetizacija: $M = N\mu_B \operatorname{th}\left[\frac{\mu_B B}{k_B T}\right] \xrightarrow[B\ll]{} \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B$ (mala polja)

$\left(\operatorname{th}x \underset{x\ll}{=} (\operatorname{th}x)|_{x=0} + \frac{1}{ch^2 x}\Big|_{x=0} x + \ldots = 0 + x + \ldots\right)$

$\Rightarrow \chi = \frac{N\mu_B^2}{k_B T}$ za mala polja B — Curieva susceptibilnost, divergira za $T\to 0$

Curieva χ je posljedica neinteragirajućih mag. momenata (pp smo da ne interagiraju). Bez obzira da li uzmemo S ili L i S uvijek imamo susceptibilnost $\sim\frac{1}{T}$ koja dolazi od neinteragirajućih momenata. Neinteragirajući momenti nužno vode na divergentnu χ za $T\to 0$.

Poopćenje za $S>\frac12$: $\mu\to g\mu_B$, $\langle\mu^2\rangle = S(S+1)(g\mu_B)^2$

$M = N S g\mu_B B_s\left(\frac{g\mu_B S B}{k_B T}\right)$ gdje je $B_s(x) = \frac{2S+1}{2S}\operatorname{cth}\frac{2S+1}{2S}x - \frac{1}{2S}\operatorname{cth}\frac{x}{2S}$

↳ iz toga naravno slijedi Curiev zakon.

(Lantan)?

② Rijetke zemlje 4f

U rijetkim zemljama dubokoležeći elektroni su toliko dubokoležeći da ne vide kristalno polje ⟼ stanja ostanu degenerirana

Porijeklo permanentnog dipolnog momenta: 4f ljuska. Utjecaj kristalnog polja na 4f zasjenjen s 5s i 5p pa se uloga kristalnog potencijala može zanemariti. (osnovno stanje je degenerirano 2J+1 puta, a mag. polje skida degeneraciju) $\vec L\cdot\vec S$

p se računa iz Hundovih pravila: $(p = g\sqrt{j(j+1)})$

· Hundova pravila:

(1.) S maximalan (koliko dozvoli Pauli princip)

e^- iz iste ljuske: treba uzeti ukupni S maksimalan tako da imamo osnovno stanje maksimalnog multiplicitela dozvoljenog Paulijevim principom; jednak 2S+1 ⇒ (najniža energija)

(2.) Uzeti i L maximalan (max L dozvoljen tim multiplicitetom; ali konzistentno sa S)

(3) $J = |L-S|$ za $<\frac12$ popunjenja ljuske $n<(2l+1)$

$J = |L+S|$ za $>\frac12$ popunjenja ljuske $n>(2l+1)$

↳ suma s-ova svih e^-

↳ suma L-ova svih e^-

Ljuska je točno polupopunjena ⇒ J = S

$\vec J = \vec L + \vec S$, degeneracija miče $\vec L$-$\vec S$ vezanje! $H = \ldots + \lambda\vec L\cdot\vec S + \ldots$ $\lambda(r)\,\vec L\cdot\vec S$

① $\lambda>0$ za ljuske popunjene $<\frac12$ — $\langle JM|\vec L + 2\vec S|JM\rangle = g\langle JM|\vec J|JM\rangle$ ↳ Wigner-Eckartov tm.

② $\lambda<0$ za ljuske popunjene $>\frac12$

Slijedi da je $\mu = g\mu_B$ gdje je $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ - efektivni faktor proporcionalnosti - žiromagnetski faktor

(isti izraz kao prije samo $S\mapsto j$, B_j, stavimo odgovarajući g)

Ako imamo u Hamiltonijanu $\vec L\vec S$ vezanje (nema permanentnog $\vec L$-a ali imamo $\vec L\vec S$ vezanje; $\vec H$ se veže na $\vec S$, a $\vec S$ se veže na $\vec L$: perturbativno...)

$\vec\mu\cdot\vec H$, $\sim \vec L + 2\vec S$ — $\frac{\langle 0|\vec L|m\rangle\langle m|\vec L|0\rangle}{E_m - E_0}$ To funkcionira i kad je L nula, $\vec L$ induciran.

$\chi_{VV} = \ldots \sum_m \frac{\langle 0|\vec L|m\rangle\langle m|\vec L|0\rangle}{E_m - E_0}$ ← ovdje drugo, induciramo dipol vanjskim poljem.

van Vleckov doprinos susceptibilnosti ⟼ kasnije izvod

$\vec L$ ne daje doprinos susceptibilnosti permanentnih dipola. Sve to pod pp. da nema interakcije među magnetskim momentima

Prvo Hundovo pravilo vrijedi i za elektrone koji nisu na istom čvorištu.

n=4: s p d f
l=0 1 2 3

Primjena za Hundova pravila:

1. Ce^{3+} : 1 f elektron $l=3$, $s=\frac{1}{2}$, popunjen $<\frac{1}{2}$

$J=|L-S|=\frac{5}{2}$ f ljuska je manje od pola puna (14 elektrona u f, maksimalno)

2. Pr^{3+} : 2 f elektrona, S=1 (spinovi se zbroje => max S, ali toda ne može biti isti za oba e⁻ → Pauli princip) – oba elektrona ne mogu imati $M_L=3$ pa max. vrijednost L je $L=3+2=5$

$|L_1-L_2|\le L_{ukupno}\le|L_1+L_2|$
$0\le L_{ukupno}\le 6$

$J=|L-S|=4$ => $p=g\sqrt{J(J+1)} = g\sqrt{4(4+1)} = g\sqrt{20}$

(5) (1)

$$g = 1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} = 1+\frac{4(4+1)+1(1+1)-5(5+1)}{2\cdot 4(4+1)}$$

$$= 1+\frac{20+2-30}{40} = 1-\frac{1}{5}=\frac{4}{5} \Rightarrow p=\frac{4}{5}2\sqrt{5}=\frac{8\sqrt{5}}{5}\approx 3.58$$

slob. atoma

Dakle, u slučaju rijetkih zemalja atomi imaju (2J+1) puta degenerirano osnovno stanje. Multiplet stanja (set stanja različitih J) se cijepa spin-orbit interakcijom.

Prvo Hundovo pravilo proizlazi iz Paulijevog principa i iz Coulombove repulzije. Paulijev princip zabranjuje da dva elektrona budu na istom mjestu u isto vrijeme. Stoga se elektroni istog spina drže na bitno većim udaljenostima od elektrona suprotnog spina. Zbog Coulombove interakcije energija elektrona istog spina je niža - srednja potencijalna energija je manje pozitivna za paralelne nego za antiparalelne spinove. Npr. ion Mn^{2+} ima 5 e⁻ u 3d ljusci koja je stoga polupopunjena. Spinovi mogu biti paralelni ako svaki elektron ulazi u drugu orbitalu. Stoga je dostupno 5 orbitala ($m_L=2,1,0,-1,-2$). Svaka orbitala bit će okupirana jednim elektronom (↑↑↑↑↑). Očekujemo dakle $S=\frac{5}{2}$, a budući je $\Sigma m_L=0$ jedina moguća vrijednost L je 0 (kao što se i opaža).

Drugo Hundovo pravilo se može bolje vidi računima u modelu.

Treće Hundovo pravilo je posljedica predznaka spin-orbit interakcije: Za jedan elektron energija je najniža kod je njegov spin antiparalelan orbitalnom angularnom momentu. Međutim niskoenergijski parovi m_L, m_s se zbog Paulijevog principa progresivno troše kako dodajemo elektrone u ljusku => po principu isključenja kod je ljuska više od pola puna stanje najniže energije nužno ima spin paralelan orbitalnom momentu.

[Kittel 424]

(Rijetke zemlje)

Efektivni brojevi magnetona p za ione trovalentne grupe lantanida (blizu sobne temp.)

Lantan 4f prazna

Ion (cerij)	Konfiguracija	Bazični nivo	p (calc.) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	p (exp) aproximat.
Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 p^6$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr^{3+}	$4f^2 5s^2 p^6$	$^3H_4$	3.58	3.5
Nd^{3+}	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Pm^{3+}	$4f^4 5s^2 p^6$	$^5I_4$	2.68	–
Sm^{3+}	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
Eu^{3+}	$4f^6 5s^2 p^6$	$^7F_0$	0	3.4
Gd^{3+}	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
Tb^{3+}	$4f^8 5s^2 p^6$	$^7F_6$	9.72	9.5
Dy^{3+}	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Ho^{3+}	$4f^{10} 5s^2 p^6$	$^5I_8$	10.60	10.4
Er^{3+}	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
Tm^{3+}	$4f^{12} 5s^2 p^6$	$^3H_6$	7.57	7.3
Yb^{3+}	$4f^{13} 5s^2 p^6$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5

↳ bitno odstupanje za Eu^{3+} i Sm^{3+} ione → tu je nužno uračunati i utjecaj viših stanja L-S multipleta jer interval između sukcesivnih stanja multipleta nije velik u usporedbi s k_BT na sobnoj temperaturi. (Mi smo uzimali da je utjecaj viših energijskih stanja sistema zanemariv)

Efektivni brojevi magnetona za ione grupe željeza:

Ion	Konfiguracija	Bazični nivo	p (calc.) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	p (calc.) = $2[S(S+1)]^{1/2}$	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

a → Reprezentativne vrijednosti

→ razlika između rijetkih zemalja i grupe željeza: 4f ljuska odgovorna za paramagnetizam rijetkih zemalja leži duboko unutar iona, zasjenjena 5s i 5p ljuskama, dok je kod iona grupe željeza 3d ljuska odgovorna za paramagnetizam vanjska ljuska. 3d ljuska osjeća intenzivno nehomogeno električno polje proizvedeno od strane susjednih iona. To nehomogeno električno polje se naziva kristalno polje.

Interakcija paramagnetičnih iona sa kristalnim poljem ima dva važna efekta: vezanje $\vec{L}$ i $\vec{S}$ vektora je uvelike slomljeno tako da stanja više nisu specificirana s vrijednošću J; dalje 2L+1 subnivoa koji odgovaraju danom L i koji su u slobodnom atomu degenerirani sada se mogu rascijepiti zbog kristalnog polja. Cijepanje uzrokuje nestajanje doprinosa orbitalnog gibanja magnetskom momentu.

Do sada nismo uzimali u obzir interakciju između susjednih spinova, a ta interakcija u mnogim tvarima postoji. Ako to uzmemo u obzir aproksimativno možemo uvesti **Weissovo polje**: $\vec{H}_I = \lambda N \langle \vec{\mu} \rangle$

Pretpostavlja se da na svaki spin djeluje srednja $\vec{H}$ ostalih, a H_I je polje zbog srednje magnetizacije okoline u kojoj se svaki atom nalazi. Jakost interakcije koja se mjeri parametrom λ ostavljamo proizvoljnom.

Sada je ukupno polje koje djeluje na atom: $\vec{H} + \vec{H}_I = \vec{H}_{ukupno}$

Imali smo prije:

$$\vec{H} = N\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{1}{3}\frac{N\langle \mu^2 \rangle}{k_B T} \vec{H}_{uk.} \text{ (Curiev zakon)}$$

$$\Rightarrow N\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{1}{3}\frac{N\langle \mu^2 \rangle}{k_B T}(\vec{H} + \lambda \underbrace{N\langle \vec{\mu} \rangle}_{\vec{H}})$$

$$\chi \equiv N \left\langle \frac{\partial \mu}{\partial H} \right\rangle = \frac{N\langle \mu^2 \rangle}{3k_B(T-\Theta)} \quad \text{gdje je } \Theta = \frac{\lambda N \langle \mu^2 \rangle}{3k_B}$$

opisuje ponašanje susceptibilnosti mnogih soli $\leftarrow$ Curie-Weissov zakon

Parametar Θ očito ima dimenziju temperature. Što se dogodi ako je $T < \Theta$. Čini se kao da susceptibilnost postaje ∞, pa negativna. $\Rightarrow$ Moramo se vratiti na jednadžbu:

$$N\langle \mu \rangle = N\beta S \tanh\left\{\frac{N\beta S}{k_B T}(\lambda N \langle \mu \rangle + H)\right\} \qquad B \equiv H$$

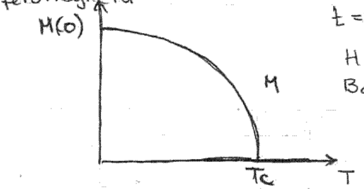
(βS: $2 \cdot \mu_B \cdot \frac{1}{2}$; $\beta S = \mu_B$; za spin $\frac{1}{2}$ $\rightarrow$ dva stanja; $\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \mu_z \rangle$)

Za $H = 0$ uobičajeno rješenje je $\langle \mu \rangle = 0$

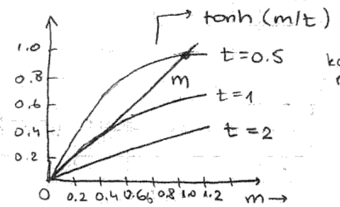
Međutim kod je $T < \Theta$ nalazimo da $\exists$ drugi korijen sa $\langle \mu \rangle \neq 0$. Taj korijen se lako nalazi grafički; na $T = 0$ očito teži u $M(0) = N\beta S$

$\beta S \equiv \mu_B \qquad m = \frac{M}{N\mu_B} \qquad t = \frac{k_B T}{N\mu_B^2 \lambda} \qquad \Rightarrow \qquad m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right) \qquad \rightarrow$ kritična temp. $t = 1 \Rightarrow T_C = \frac{N\mu_B^2}{k_B}$

Spontana magnetizacija u feromagnetu



$H \rightarrow 0$; $B_{apl.} = 0$



kako T raste magnetizacija pada na nulu za $T = T_C$

Sistem se ponaša kao da su se svi magnetski momenti usmjerili paralelno; kažemo da je supstanca feromagnet i opažamo da pokazuje veliku spontanu magnetizaciju čak i u odsutnosti magnetskog polja. Kako grijemo kristal spontana magnetizacija opada dok ne nestane na dobro definiranoj temperaturi (Curievoj temperaturi) $T_C = \Theta$.

Uz vanjsko polje

$$m = \tanh\left\{\frac{m}{t}(1 + \tilde{B})\right\} \qquad B = \lambda M \tilde{B} \Rightarrow \tilde{B} = \frac{B}{\lambda M}$$

$\Rightarrow$ opet tražimo nultočke

Efekt izmjene u atomu (Exchange interactions)

Mjerenjem Curieve temperature vidimo da je Weissovo interno polje jako veliko - puno veće od uobičajenih internih dipolnih polja niza magneta. Koeficijent λ u mnogim feromagnetskim supstancama, nije $\frac{4\pi}{3}$, kao što je za Lorentzovo polje nego je reda 1000.

Uobičajeno je to polje pripisati interakciji izmjene između spinova elektrona susjednih atoma. Za striktno lokaliziran model Heisenberga i Diraca, gdje možemo pripisati operator totalnog spina $\vec{S}_\ell$ atomu na ℓ-tom čvorištu rešetke možemo pisati Hamiltonijan u obliku:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\substack{\ell\ell' \\ \ell < \ell'}} J_{\ell\ell'} \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell'} - \beta \vec{H} \sum_\ell \vec{S}_\ell \qquad (*)$$

($2 \cdot \mu_B \cdot \frac{1}{2}$; $g\mu_B S$)

Integral izmjene $J_{\ell\ell'}$ je funkcija relativnog položaja čvorišta ℓ, ℓ', ali je velik samo kad je $\vec{r}_\ell - \vec{r}_{\ell'}$ jednako stopi ili dvije stope kristalne rešetke. Hamiltonijan možemo napisati u obliku:

$$\mathcal{H} = -\sum_\ell \{\overbrace{\tfrac{1}{2}\sum_{\ell'} J_{\ell\ell'} \vec{S}_{\ell'} + \beta \vec{H}}^{(*)}\} \cdot \vec{S}_\ell \qquad \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \ell<\ell'}} \rightarrow \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell\ell' \\ \ell \neq \ell'}}$$

Na niskim temperaturama kad su svi spinovi usmjereni paralelno $\forall \ell'$

$$\langle \beta \vec{S}_{\ell'} \rangle \approx \langle \vec{\mu} \rangle$$

$\Rightarrow$ možemo identificirati član (*) kao interno polje:

$$\beta \vec{H}_I = \sum_{\ell'} \tfrac{1}{2} J_{\ell\ell'} S_{\ell'} = \frac{1}{\beta}\left(\sum_{\ell'} \tfrac{1}{2} J_{\ell\ell'}\right)\langle \vec{\mu} \rangle$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{N\beta^2}\left(\sum_{\ell'} \tfrac{1}{2} J_{\ell\ell'}\right) \Leftarrow \quad \vec{H}_I = N\lambda \langle \vec{\mu} \rangle \Downarrow N\lambda = \frac{1}{\beta^2}\left(\sum_{\ell'} \tfrac{1}{2} J_{\ell\ell'}\right)$$

U terminima Curieve temperature:

$$\Theta = \frac{\lambda N \langle \mu^2 \rangle}{3k_B} \qquad \langle \mu^2 \rangle = S(S+1)\beta^2 \qquad \beta = g\mu_B$$

$$\left[k_B \Theta = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_{\ell'} \tfrac{1}{2} J_{\ell\ell'}\right]$$

$\hookrightarrow$ to daje magnitudu interakcije izmjene u terminima temperature na kojoj se dogodi prijelaz u feromagnetsko stanje.

(*) spinski hamiltonijan $\mapsto$ postavlja se pitanje da li je on opravdan kao bazična pretpostavka?

Lako se može (na temelju par teoretskih argumenata) pokazati da je takav oblik interakcije (skalarni produkt dva spinska operatora) barem najjednostavniji mogući oblik, iako može biti i drugih, kompleksnijih članova kao npr. dipol-dipol interakcija

$$\mathcal{H}_{dip-dip} = \beta^2 \left\{\frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{S}_1 \cdot \vec{R})(\vec{S}_2 \cdot \vec{R})}{R^5}\right\}$$

za spinove na međusobnoj udaljenosti $\vec{R}$.

Također je poznato da se **elektronski spinovi u istom atomu** (=> ① Hundovo pravilo) ili u **uzastopnim atomima** (=> ② Heisenbergov feroelektrik) **mogu vezati efektom izmjene koji proizlazi iz Paulijevog principa.**

Npr, ako su ϕ_a i ϕ_b dvije valne funkcije u koje „stavljamo dva elektrona" onda možemo konstruirati dva tipa stanja ovisno o tome da li dva elektrona imaju paralelne ili antiparalelne spinove. Ta stanja su simetrična i antisim. kombinacija:

$$\phi_S(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)\right\}$$

$$\phi_A(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)\right\}$$

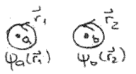
ϕ_S se asocira s antiparalelnim spinovima (singletno stanje) a ϕ_A s paralelnim spinovima. Sada ako izračunamo srednje vrijednosti Coulombove energije $e^2/|\vec{r}_1-\vec{r}_2|$ u ta dva stanja nalazimo da se one razlikuju za iznos:

$$E_S - E_t = J = 2\iint \phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_b^*(\vec{r}_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)\,d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2$$

što je integral izmjene. [Coulombaske prosječne energije se razlikuju za integral izmjene!]

- $2J\vec{S}_1\vec{S}_2$ predstavlja razliku za $\vec{S}_1,\vec{S}_2$ paralelni i $\vec{S}_1,\vec{S}_2$ antiparalelni

Predznak i iznos J ovisi o predznaku i iznosu integrala izmjene.



$\vec{\mu} \sim \vec{s}$ dipol-dipol int. zanemarena (Tu smo model gledali kad smo radili Van-der Vaalsove sile)

Dva su moguća slučaja:

1) Elektroni su u istom atomu u nepopunjenoj ljusci => oblik Coulombove interakcije i atomskih orbitala ϕ_a i ϕ_b je takav da je $J>0$ => spinovi se mižu paralelno

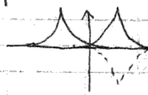
($\boxed{\uparrow|\uparrow\uparrow|\uparrow|\ }$ a ne $\cancel{\boxed{\uparrow\downarrow|\ |\ |\ }}$) => totalni spin je maksimalan (energija je minimalna) i u skladu s brojem nepopunjenih stanja. To je Hundovo 1. pravilo!

Primjer: ↳ objašnjava zašto se elektroni u nepopunjenim d-orbitalama iona prijelaznih metala postavljaju ↑↑↑ i daju veliki permanentni dipolni moment atoma / iona.

2) Interakcija između spinova elektrona različitih atoma (iona)
→ kad računamo J gotovo uvijek ispadne negativan
=> favoriziraju se antiparalelni spinovi na susj. čvorištima

Najjednostavniji primjer toga je Heitler-Londonov model molekule vodika, gdje vezano stanje ima sparene elektronske spinove (cijela stvar se odigrava u orbitalnom prostoru, a očituje se na spinovima) → (zanemarili smo spin-spin int. tj. magnetsku dipolnu inter.)

Heitler-London:



④ HEISENBERGOV FEROMAGNETIZAM (za kristale)

Karakteriziran je postojanjem spontanog magnetskog momenta koji postoji i bez $\vec{B}$, a sugerira da su spinovi i magnetski moment elektrona raspoređeni na pravilan način.

Opis sustava:

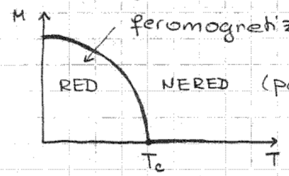
- paramagnetik; koncentracija iona sa spinom S: N

Ako ∃ unutrašnja interakcija koja usmjerava magnetske momente => feromagnetska interakcija => polje interakcije, razmjene ili Weissovo polje. Na višim T dolazi do razaranja uređenosti.

Tretiramo Weissovo polje ekvivalentno nekom magnetskom polju B_E (do 10^7 Gaussa). Pretpostavimo: $\vec{B}_E \sim \vec{M}$ (magn. u termičkoj ravnoteži), dakle: $\vec{B}_E = \lambda\vec{M}$

Weissovo polje uzrokovano je magnetizacijom; → na svaki spin djeluje srednja $\vec{M}$ ostalih spinova

Curieva T → T_C – temperatura iznad koje nestaje spontana magnetizacija



① $\lambda\vec{M} = \vec{B}_E$ u ferom. fazi

② $\vec{M} = \chi(\vec{B}+\vec{B}_E)$ => u param. fazi (${B}_E$ postoji ali je nadjačano!)

$M = \chi(B_E + B) = \chi(\lambda M + B)$

$M(1-\lambda\chi) = \chi B$ & $\chi = \frac{C}{T}$ ⇐ ①,②,③

$M = \frac{C}{T\left(1-\lambda\frac{C}{T}\right)}B = \underbrace{\frac{C}{T-\lambda C}}_{\tilde{\chi}}B$

Vanjsko polje u param. fazi ⇓ vrijedi Curiev zakon: ③ $\chi = \frac{C}{T}$

=> $\tilde{\chi} = \frac{C}{(T-C\lambda)}$ => singularitet u $C\lambda = T$

$T = C\lambda$ je upravo max. temperatura spontane magnetizacije $\vec{M}$ jer za $\chi\to\infty$ možemo imati konačan $\vec{M}$ za $\vec{B}=0$

To je tzv. Curie-Weissov zakon: $\chi = \frac{C}{T-T_C}$ $\quad T_C = \lambda C = \frac{N\lambda\mu_B^2}{k_B}$

Kvantnomehanička interakcija (opisuje Weissovo polje) $\ulcorner J = (E_S - E$
INTERAKCIJA IZMJENE: 2 atoma sa spinovima $\vec{S}_i$ i $\vec{S}_j$: $U = -J\vec{S}_i\vec{S}_j$ ↳ energija interakcije

Konstrukcija spinskog Hamiltonijana za dvo-elektronski sistem:

$\vec{S}_i^{\,2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}$ => totalni spin zadovoljava:

$\vec{S}^2 = (\vec{S}_1+\vec{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$ $\qquad \vec{S}^2 = S(S+1)$ $\qquad$ S = 0 (singlet), S = 1 triplet

=> $\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$ ima sv. vrijednost $-\frac{3}{4}$ za singlet i $+\frac{1}{4}$ za triplet

=> $\mathcal{H}^{spin} = \underbrace{\frac{1}{4}(E_S + 3E_t)}_{} - (E_S - E_t)\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$

=> renormalizacija energ. => rješimo se konstantnog člana (*)

Heisenbergov hamiltonijan:

dva en. ovisan o interakciji spina (preko Pauli principa, nema veze s dipolnim momentom)

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta,\ \alpha\neq\beta} J_{\alpha\beta}\, \vec{S}_\alpha \cdot \vec{S}_\beta$$

↳ reda par eV za 1. susjede, brzo trne

$\{ \begin{smallmatrix} >0 & \uparrow\uparrow \\ <0 & \uparrow\downarrow \end{smallmatrix}$

Heisenbergov feromagnetizam odgovara osnovnom stanju H za lokalizirana stanja

↑↑↑ ↑↑↑

J - integral izmjene => razlika energija C. interakcije za ↑↑ i ↓↓

1°) J > 0 => feromagnetizam ↑↑ : ↑↑↑ ↑↑ ($\vec{S}_\alpha \vec{S}_\beta > 0$ => ukupno spušta E)
(Fe, Co, Ni)

2°) J < 0 => antiferomagnetizam ↑↓ ($\vec{S}_\alpha \vec{S}_\beta < 0$)
(krom npr.) (MnO, FeO, CoO)

↑↓↑↓ ↓↑↓↑

Antiferomagnetsko uređenje

- u osnovnom stanju susjedni dipoli usmjereni su u suprotnim pravcima
  => $\vec{M} = 0$ ispod $T = T_{Neel}$
- s porastom T, $\vec{M}$ raste

$$\chi_{antif.} = \frac{2C}{T + T_{Neel}}$$

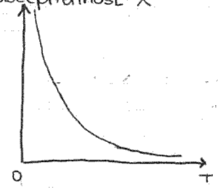
(eksperimentalno : $\frac{2C}{T + \Theta}$)

Fe_3O_4 ← (magnetit) ↑·↑·↑·↑·

$CoFe_2O_4$

↓ ferimagneti: momenti se ne pokrate i ostaje neto moment substanci kao cjelini

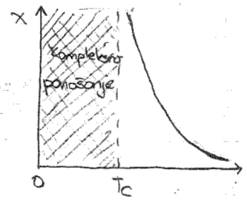
Paramagnetizam



$$\chi = \frac{C}{T}$$

Curiev zakon

Feromagnetizam

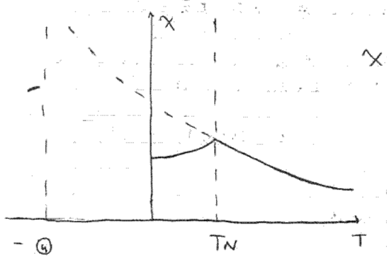


$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

Curie - Weissov zakon
($T > T_c$)

→ prijelaz iz jedne faze u drugu se vide kao pikovi u toplinskom kapacitetu i koeficijentu termalne ekspanzije

Antiferomagnetizam



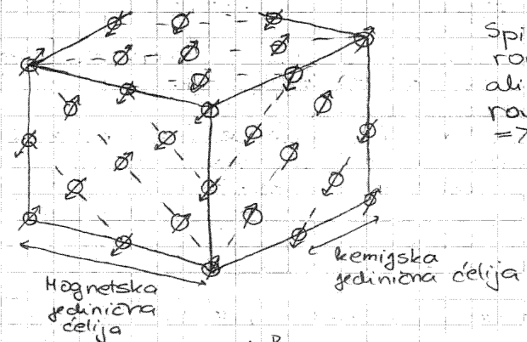
$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}$$
($T > T_N$)

Ispod Neelove temperature antiferomagnetski spinovi imaju antiparalelne spinove; susceptibilnost ima svoju max. vrijednost na $T = T_{Neel}$.

→ kritična temperatura: Neelova T: za $T > T_{Neel}$ gubi se antiferomagn. svojstvo

Najjednostavniji model: dvije podrešetke koje ulaze jedna u drugu, magnetski dipoli podrešetaka su po iznosu jednaki ali suprotni po smjeru.

Usmjerenje spinova Mn^{2+} iona u mangan-oksidu MnO (Ioni O^{2-} nisu prikazani)



Spinovi u jednoj [111] ravnini su paralelni ali u uzastopnim [111] ravninama antiparalelni
=> MnO je antiferomagnet

- Ferimagnetizam : ↑↓↑↓↑↓ (A B) je integral izmjene < 0

$$\vec{B}_A = \lambda \vec{M}_A - \mu \vec{M}_B \qquad \vec{B}_B = \nu \vec{M}_B - \mu \vec{M}_A$$

$\lambda, \mu, \nu > 0$
↳ konstante srednjeg polja

Gustoća energije interakcije:

$$U = -\frac{1}{2}(\vec{B}_A \vec{M}_A + \vec{B}_B \vec{M}_B) = \frac{1}{2}\lambda M_A^2 + \frac{1}{2}\nu M_B^2 + \mu \vec{M}_A \vec{M}_B$$

niža kod je $\vec{M}_A$ antiparalelan $\vec{M}_B$

Definiramo Curieve konstante C_A i C_B za ione A i B
Radi jednostavnosti uzimamo da su sve interakcije nula osim za antiparalelne interakcije između A i B.

$$\Rightarrow \vec{B}_A = -\mu \vec{M}_B \qquad \vec{B}_B = -\mu \vec{M}_A \qquad \mu > 0$$

Aproks. srednjeg polja: Curie

$$M_A = \frac{C_A}{T}(B_a - \mu M_B) \qquad M_B = \frac{C_B}{T}(B_a - \mu M_A)$$

↳ primjenjeno polje (vanjsko)

↳ Te jednadžbe imaju netrivijalno rješenje za $B_a = 0$ ako vrijedi

$$\begin{vmatrix} T & \mu C_A \\ \mu C_B & T \end{vmatrix} = 0$$

=> Ferimagnetska Curieva temperatura jest:

$$T_c = \mu (C_A C_B)^{1/2}$$

=> Susceptibilnost za $T > T_c$:

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{B_a} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_c^2}$$

Za antiferomagnet : $C_A = C_B = C$ => $T_N = \mu C$ (Néelova temp.)

=> Susceptibilnost u paramagnetskom području $T > T_N$

$$\chi = \frac{2CT - 2\mu C^2}{T^2 - (\mu C)^2} = \frac{2C}{T + T_N}$$

Eksperimentalni rezultat za $T > T_N$ je oblika:

$$\chi = \frac{2C}{T+\Theta}$$

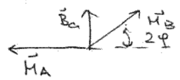
(Ako se uvede konstanta srednjeg polja $-\varepsilon$ koja opisuje interakcije unutar subrešetke $\Rightarrow \Theta / T_N = (\mu+\varepsilon)/(\mu-\varepsilon)$.)

Susceptibilnost ispod Neelove temp. ↦ dvije situacije: primijenjeno magnetsko polje je okomito na osi spinova ili paralelno osima spinova. U i iznad T_N susceptibilnost je gotovo neovisna o smjeru polja relativno na spinske osi.

- $\vec{B}_a$ ⊥ ili ∥ na magnetizaciju subrešetke

$\vec{B}_a \perp \Rightarrow U = \mu \vec{M}_A \cdot \vec{M}_B - \vec{B}_a(\vec{M}_A + \vec{M}_B) \cong -\mu M^2\left[1-\frac{1}{2}(2\varphi)^2\right] - 2B_a M\varphi$

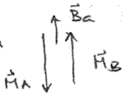
2φ kut koji spinovi čine jedan s drugim



Minimalna energija:

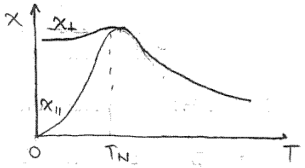
$$\frac{dU}{d\varphi} = 0 = 4\mu M^2\varphi - 2B_a M \quad \Rightarrow \varphi = \frac{B_a}{2\mu M} \quad \Rightarrow \chi = \frac{2M\varphi}{B_a} = \frac{1}{\mu}$$

- Za paralelnu orijentaciju $\vec{B}_a$ ∥



$\Rightarrow \chi_\parallel(0) = 0$

$\chi_\parallel$ glatko raste od 0 do T_N.



(feromagn. brojnuh izolatora → oscilacije su očito spinski valovi, njihova exsitacija ne košta puno energije)

- Spinski valovi – MAGNONI

Magnon je kvantizirani spinski val. U osnovnom stanju jednostavnog magneta (na T=0) jednostavni feromagnet ima sve spinove paralelne. Razmotrimo N spinova magnitude S:

$\boxed{\text{najbliži susjedi vezani Heisenbergovim Hamiltonijanom.}} \Rightarrow U = -J\sum_{p=1}^{N} \vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1}$ $\quad J = 2\cdot$(Integral izmjene)

Osnovno stanje: $\vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1} = S^2$ (paralelni) $\Rightarrow U_0 = -NJS^2$

Kolika je energija 1. pobuđenog stanja? Razmotrimo pobuđeno stanje sa jednim okrenutim spinom:

(a) klasična slika osnovnog stanja u jednostavnom feromagnetu (svi spinovi paralelni)

(b) moguća pobuda → jedan spin okrenut

(c) Niskoležeća elementarna pobuđenja su spinski valovi

$$U_1 = U_0 + \underbrace{4JS^2}_{\text{podiže energiju}} = -JS^2(N-2) + 2JS^2 = \underbrace{-JS^2N}_{U_0} + 4JS^2$$

oko pustimo da svi spinovi „dijele" taj obrat

Možemo formirati pobuđenja puno niže energije ↦ elementarna pobuđenja spinskih valova imaju valni oblik i nazivaju se magnoni. (oni su analogni titranjima rešetke - fononima)

Spinski valovi su oscilacije u relativnim orijentacijama spinova u rešetki; titranja rešetke su oscilacije u relativnom položaju atoma rešetke.

Klasični izvod magnonske disperzijske relacije (ω u ovisnosti o k $\Rightarrow$ kvantiziramo magnonsku energiju i interpretiramo kvantizaciju u terminima okretanja spina)

$-J\vec{S}_p \cdot (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})$ $\quad \vec{\mu}_p = -g\mu_B \vec{S}_p$ ↳ magnetski moment

$\Rightarrow -\vec{\mu}_p\left[-\left(\frac{J}{g\mu_B}\right)(\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})\right]$ → oblika $-\vec{\mu}_p \cdot \vec{B}_p$

$\Rightarrow$ efektivno magnetsko polje ili polje izmjene:

$$\vec{B}_p = (-J/g\mu_B)(\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})$$

Iz klasične mehanike: promjena angularnog momenta $\hbar\vec{S}_p$ jednaka je momentu sile $\vec{\mu}_p \times \vec{B}_p$ koji djeluje na spin:

$$\hbar\frac{d\vec{S}_p}{dt} = \vec{\mu}_p \times \vec{B}_p \quad \text{ili}$$

$$\frac{d\vec{S}_p}{dt} = \left(-\frac{g\mu_B}{\hbar}\right)\vec{S}_p \times \vec{B}_p = \frac{J}{\hbar}(\vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1})$$

U kartezijevim komponentama:

$$dS_p^x/dt = \frac{J}{\hbar}\left[S_p^y(S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z(S_{p-1}^y + S_{p+1}^y)\right]$$

i slično za $\frac{dS_p^y}{dt}$, $\frac{dS_p^z}{dt}$.

Ako je amplituda eksitacije malena ($S_p^x, S_p^y \ll S$) $\Rightarrow$ dobivamo aproksimativni set linearnih jednadžbi uzimajući $S_p^z = S$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} \frac{dS_p^x}{dt} &= \frac{JS}{\hbar}(2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y) \\ \frac{dS_p^y}{dt} &= -\frac{JS}{\hbar}(2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x) \\ \frac{dS_p^z}{dt} &= 0 \end{aligned}\right\} (*)$$

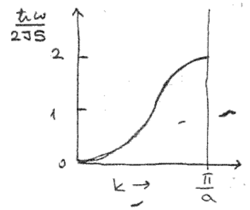
Rješenje u obliku propagirajućeg vala tražimo u obliku:

$$(**) \quad S_p^x = u\exp[i(pka - \omega t)] \qquad S_p^y = v\exp[i(pka - \omega t)]$$

p integer
a konstanta rešetke

Supstitucijom u jednadžbe (*) i postavljanjem uvjeta da determinanta sustava iščezava dobivamo:

$[\hbar\omega = 2JS(1-\cos ka)]$ isto se dobije iz QM rješenja



Disperzijska relacija za magnone u feromagnetu u 1D u aproksimaciji najbližih susjeda.

Uzimamo Re od (**) i stavljamo $v = -iu$
$\Rightarrow$ $S_p^x = u\cos(pka - \omega t)$
$S_p^y = u\sin(pka - \omega t)$

← gledano odozgo (val se crta kroz krajeve spinskog vektora)

Dugovalna granica: $ka \ll 1$

$\Rightarrow \quad \hbar\omega \approx (JSa^2)k^2 \sim k^2$ (kao i za fonone u toj granici)

Kvantizacija spinskih valova: energija moda frekvencije ω_k sa n_k magnona dana je sa:
$$\varepsilon_k = (n_k + \tfrac{1}{2})\hbar\omega_k$$
Eksitacija magnona odgovara okretanju jednog spina $\frac{1}{2}$.

· Termalna eksitacija magnona

U termalnoj ravnoteži prosječna vrijednost broja magnona pobuđenih u mod $\vec{k}$ dana je Planckovom raspodjelom:
$$\langle n_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_BT) - 1}$$

Totalni broj magnona pobuđenih na temperaturi T jest:
$$\sum_k n_{\vec{k}} = \int d\omega\, D(\omega)\langle n(\omega)\rangle$$
↳ po k iz 1BZ

$D(\omega)$ gustoća stanja broj magnonskih modova u intervalu frekvencija $[\omega, \omega + d\omega]$

Za $ka \ll 1$: $\hbar\omega = (JSa^2)k^2 \Rightarrow \frac{d\omega}{dk} = \frac{2JSa^2}{\hbar}k = 2\left(\frac{JSa^2}{\hbar}\right)^{1/2}\omega^{1/2}$

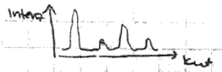
$\Rightarrow D(\omega) \sim \omega^{1/2} \quad \Rightarrow \quad \sum_k n_{\vec{k}} \sim \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1}$

N → broj atoma po jedinici volumena

$$\frac{\sum n_k}{NS} = \frac{\Delta M}{M(0)} \sim T^{3/2}$$
Blochov $T^{3/2}$ zakon koji je potvrđen eksperimentalno

U eksperimentima raspršenja neutrona također se opažaju spinski valovi (do Curieve temperature a i poviše nje (pikovi u intenzitetu pri danim kutevima)

↳ magnetski moment neutrona interagira s magnetskim momentima elektrona.



U antiferomagnetima disperzijska relacija za magnone se prilično razlikuje od one u feromagnetima.

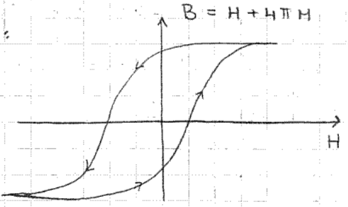
$\omega_{ex} = 2|J|S/\hbar \qquad J < 0$

$\Rightarrow \quad \omega^2 = \omega_{ex}^2(1 - \cos^2 ka) \Rightarrow \omega = \omega_{ex}|\sin ka|$

$ka \ll 1 \Rightarrow \omega \cong \omega_{ex}|ka|$

Feromagnetske domene ↦ stvarni uzorci sastoje se od malih područja koja nazivamo domene. Smjer magnetizacije različitih domena ne mora biti isti.

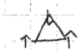
$\Rightarrow$ Histereza:



Svojstva na T=0 : proračun osnovnih stanja za

① Feromagnete A-M str. 701
② Antiferomagnete A-H 704
③ Spinski valovi 704 (magnoni) ← mjerenje

antiferomagnetska interakcija u trokutastoj rešetci



Napomene:

· Ako je $J_{dp} = 0 \Rightarrow$ Langevinov paramagnetizam $\Rightarrow$ slobodni spinovi se nezavisno uređuju

· Ako postoji quenching $\vec{e}$ ne znači da ovaj mišta ne doprinosi magnetizaciji:

($\Rightarrow$ analogno sa električnom susceptibilnošću:
$$\alpha(\omega) \sim \sum \frac{|\langle G|x|P\rangle|^2}{\omega_{op} - \omega}$$
↳ električna polarizabilnost

→ to vrijedi i ovdje u višem redu uz $x \to L_z$

$B_z L_z \Rightarrow$ polarizacija sustava ; amplituda je mala i proporcionalna polju).

· ①,②,③
$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\vec{R}'} \hat{S}(\vec{R})\cdot S(\vec{R}')\,J(\vec{R}-\vec{R}') - g\mu_B H \sum_{\vec{R}} \hat{S}_z(\vec{R})$$

! Spinski operatori predstavljaju totalni angularni moment ($\vec{J}$) koji generalno ima i spinski i orbitalni dio (iako se nazivaju spinski operatori)

5. VAN VLECKOV PARAMAGNETIZAM

- izolatori s polupopunjenim vrpcama
- raspodjela el. oblaka je asim. prema smjeru polja $\vec{B}$

→ javlja se u susceptibilnostima kompleksnije strukture nego su ioni koje mi ovdje promatramo (molekule u kristalima)

Ako ljuska ima $\underline{J=0}$ ($\vec{J}_{ljuske}=0$) (kao u slučaju ljuski kojima fali jedan elektron da budu polupopunjene)
$\Rightarrow$ osnovno stanje je nedegenerirano (kao u slučaju popunjenih ljuski) $\Rightarrow$ nema linearnog člana u energijskom pomaku (tj. člana $\sim \vec{B}$)
↳ (to slijedi iz simetrije stanja s $\vec{J}=0$)

Proračun energetskog pomaka (iona) u 2. redu računa smetnje

Hamiltonijan atoma u magnetskom polju:

(1)
$$E_{kin} = \frac{1}{2m}\sum_i \left[\vec{p}_i + \frac{|e|}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)\right]^2 = \frac{1}{2m}\sum\left[\vec{p}_i - \frac{|e|}{2c}\vec{r}_i\times\vec{B}\right]^2$$

↳ totalna kinetička energija elektrona

$$= E_{K0} + \underbrace{\mu_B}_{\frac{|e|\hbar}{2mc}}\vec{L}\cdot\vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2}B^2\sum_i(x_i^2+y_i^2)$$

$q=-|e|$
$$\Rightarrow \vec{p}_i \mapsto \vec{p}_i + \frac{|e|}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)$$

$$\vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{r}\times\vec{B} \qquad \hbar\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i\times\vec{p}_i$$

$$\vec{B} = \nabla\times\vec{A}$$

$$\Rightarrow E_{kin} = E_{kin0} + \mu_B\vec{L}\vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2}B^2\sum_i(x_i^2+y_i^2)$$

(2) Dodajemo u hamiltonijan i interakciju svakog elektronskog spina sa poljem:

$$g\mu_B B\hat{S}_z \qquad \hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_z^i \qquad \vec{s}^i = \frac{1}{2}\vec{\sigma}_i$$

$$g=2$$

dio Hamiltonijana ovisan o polju

$$\Rightarrow \Delta\mathcal{H} = \mu_B(\vec{L}+g\vec{S})\cdot\vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2}B^2\sum_i(x_i^2+y_i^2)$$

Pomoci su mali $\Rightarrow$ račun smetnje. Za proračun χ je potreban drugi red računa smetnje (članovi $\sim B^2$ jer $\chi \sim \frac{\partial^2 E}{\partial B^2}$)

$$E_n \mapsto E_n + \Delta E_n \qquad \Delta E_n = \langle n|\Delta\mathcal{H}|n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{|\langle n|\Delta\mathcal{H}|n'\rangle|^2}{E_n-E_{n'}}$$

$$\Delta E_n = \mu_B\vec{B}\,\langle n|\vec{L}+g\vec{S}|n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{|\langle n|\mu_B\vec{B}(\vec{L}+g\vec{S})|n'\rangle|^2}{E_n-E_{n'}} +$$
$$+\frac{e^2}{8mc^2}B^2\langle n|\sum_i(x_i^2+y_i^2)|n\rangle$$

→ tu smo zadržali članove do $\sim B^2$

Procjene članova:

ako ne iščezavaju najveći su članovi $\sim\vec{B}$ (i za velika polja)

$\langle n|L_z+gS_z|n\rangle$ je reda 1 $\Rightarrow$ $\mu_B B\langle\ \rangle = f(\mu_B B) \sim \hbar\omega_c$ ($\sim 10^{-4}$ eV)

$\langle n|x_i^2+y_i^2|n\rangle$ je reda (tipične atomske duljine)^2 $\Rightarrow$
$$\frac{e^2}{8mc^2}B^2\langle\ \rangle = f\left(\left(\frac{eB}{mc}\right)^2\cdot ma_0^2\right) \sim \hbar\omega_c\underbrace{\frac{\hbar\omega_c}{e^2/a_0}}_{10^{-5}}$$

2. član $\sim \hbar\omega_c\cdot\frac{\hbar\omega_c}{\underbrace{\min|E_n-E_{n'}|}_{\text{veliko (tipična at. en)}}}$ → malo

Van Vleckov paramagnetizam

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2}B^2\langle 0|\sum_i(x_i^2+y_i^2)|0\rangle - \sum_n\frac{|\langle 0|\mu_B\vec{B}(\vec{L}+g\vec{S})|n\rangle|^2}{E_n-E_0}\ (*)$$

(Lengvinova susc.)

(izolatori s punim ljuskama → Larmorov dijamagnetizam → $\vec{L}|0\rangle=0$ $\vec{S}|0\rangle=0$ $\vec{J}|0\rangle=0$, pa i član (*) iščezava)

(Napomena: u punoj ljusci linearni član iščezava jer su stanja nedegenerirana)

Ako je koncentracija iona u kristalu $c=\frac{N}{V}$

$$\Rightarrow \chi = -\frac{N}{V}\frac{\partial^2\Delta E_0}{\partial B^2} = -\frac{N}{V}\Big[\underbrace{\frac{e^2}{4mc^2}\langle 0|\sum_i(x_i^2+y_i^2)|0\rangle}_{\text{Larmorov doprinos}} -$$
$$\underbrace{-2\mu_B^2\sum_n\frac{|\langle 0|L_z+gS_z|n\rangle|^2}{E_n-E_0}}_{\substack{\text{ima suprotan predznak}\\ \text{1. članu (jer energije pobuđenih}\\ \text{stanja povisuju energiju osn. stanja)}}}$$

ovo je alternativna def. (vidjeti dolje)

$\langle x_i^2\rangle = \langle y_i^2\rangle = \langle z_i^2\rangle = \frac{1}{3}\langle r_i^2\rangle$

$\langle r^2\rangle = \frac{1}{Z_i}\sum\langle 0|r_i|0\rangle$
↳ totalni broj e^- u atomu

$$\Rightarrow \chi^{molar} = -Z_i N_A\frac{e^2}{6mc^2}\langle r^2\rangle$$

Iz ovoga je vidljivo da 2. član favorizira položaj dipola u smjeru polja tj. paramagnetsko ponašanje $\Rightarrow$ to je Van Vleckova korekcija dijamagnetizmu (Langevinovom).

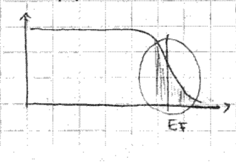
Magnetsko ponašanje ovakvih iona rezultat je ravnoteže između gornja 2 člana ako je jedino zaposjednuto stanje osnovno stanje (u termičkoj ravnoteži kod je $F=E_0$ ↑ (nema entropije pa $F=E+\cancel{TS}$) Ali u mnogim slučajevima sljedeći član $J\neq0$ je blizok $J=0$ pa daje doprinos F i gornja formula ne radi.

- za van Vleckov magnetizam je važno uočiti nesimetričnost elektronskog oblaka prema smjeru $\vec{B}$
- vrijednost $\chi_{vV}\sim\chi_{dL}$

- van Vleckov paramagnetizam pojavljuje se i kod molekula!

↑ pod pp da nema interakcije među magn. momentima

Stvar vrijedi samo pod pp $E_F \gg k_BT$



→ Metali

PARAMAGNETSKA SUSCEPTIBILNOST SLOBODNOG ELEKTRONSKOG PLINA – PAULIJEVA SUSCEPTIBILNOST (PARAMAGNETIZAM VODLJIVIH ELEKTRONA) → posljedica djelovanja $\vec{B}$ na spin elektrona, neinteragirajući elektroni

$q=0$ granica (homogena smetnja)

Zanima nas koliko vodljivi elektroni doprinose magnetskom momentu metala. Da bismo izračunali taj doprinos ne možemo upotrebljavati niti jedan od prethodnih argumenata jer oni nisu lokalizirani kao elektroni u djelomično popunjenim ionskim ljuskama niti se pod jakim utjecajem Paulijevog principa isključenja mogu ponašati neovisno (ne odgovaraju neovisno kao elektroni lokalizirani na različitim ionima)

Degeneracija između elektrona suprotnih spinova koji dijele isto orbitalno stanje je otklonjena magnetskim poljem. To u metalu uzrokuje redistribuciju među elektronima suprotne orijentacije i stvara magnetski moment.

Imamo dva stanja (elektroni + i − spina obzirom na smjer H)

Njihove energije će biti: $\vec{\mu}\uparrow\uparrow\vec{B}$ $\uparrow\vec{B}$ $\nearrow$ spin $\vec{\mu}_z = \overbrace{-\mu_B g}^{\mu}\cdot\vec{S}_z$

nez. e^-

$$\varepsilon_{\vec{k}+} = \varepsilon(\vec{k}) - \mu\cdot B$$

$\vec{\mu}\downarrow\uparrow\vec{B}$
$$\varepsilon_{\vec{k}-} = \varepsilon(\vec{k}) + \mu B$$

ovdje smo pp da je jedini dio interakcije s $\vec{B}$ preko mogn. momenta e^-

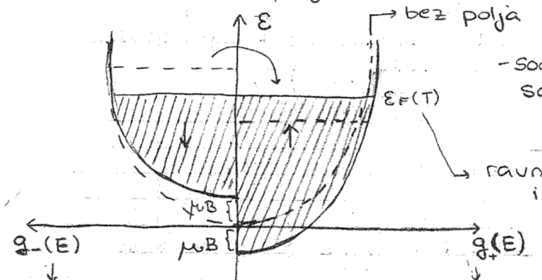
$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$

$-\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\mu_z B$ ↳ inter.

$\varepsilon(\vec{k})$ je energija u odsutnosti magnetskog polja. (μ je mag. mom. elektrona) $\mu_z = \mu$ ↑, $= -\mu$ ↓

Broj elektrona u svakom stanju biti će dan s dvije različite FD raspodjele s istim kemijskim potencijalom μ

Na početku gustoća stanja je ista u oba skupa a kod narinemo polje $\vec{B}$:



↓ gustoća stanja sa spinom dole

↓ gustoća stanja sa spinom gore

zanemarujemo orbitalni odgovor, ↓ χ_L (Landau paramagnetizam)

− sad je više stanja sa ↑

− sad je više stanja sa ↑

↳ ravnoteža s obzirom na kemijsku izmjenu čestica: zajednička $\varepsilon_F(T)$ (ustvari kemijski potencijal.)

→ da bi se izjednačio kemijski potencijal bit će više elektrona jednog spina nego drugog

Neka je $g_\pm(\varepsilon)d\varepsilon$ broj elektrona specificiranog spina po jedinici volumena u intervalu energije od ε do $\varepsilon + d\varepsilon$

U odsutnosti polja, $B=0$: $g_\pm(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon)$ $g(\varepsilon) = \frac{2S+1}{2\pi^2\hbar^3} m\sqrt{2m\varepsilon}$

gdje je $g(\varepsilon)$ ukupna ordinarna gustoća nivoa

Budući je energija svakog elektronskog nivoa pomaknuta gore ili dolje za μB u prisutnosti polja bit će:

$$g_+(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon + \mu B)$$

pola ih ide gore a pola dolje

$$g_-(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon - \mu B)$$

Broj elektrona jednog spina po jedinici volumena: $n_\pm = \int d\varepsilon\, g_\pm(\varepsilon) f(\varepsilon)$ (*)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F(T))} + 1}$$ Fermi funkcija $\varepsilon_F(T)$ → kemijski potencijal

Kemijski potencijal $\varepsilon_F(T)$ se odredi tako da totalna elektronska gustoća (koncentracija) bude: $n = n_+ + n_-$

Magnetizacija: $M = \mu(n_+ - n_-)$ (**)
(gustoća magnetizacije)

Eliminiranjem kemijskog potencijala možemo iskoristiti relacije (*) i (**) da nađemo magnetizaciju kao funkciju gustoće elektrona. (konc.)

U nedegeneriranom slučaju ($f \approx e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_F(T))}$) to vodi natrag na paramagnetizam tj. na izraz $M = \frac{N}{V} g\mu_B J B_J(\beta g \mu_B J B)$ sa $J = 1/2$

Međutim u metalima imamo degenerirani slučaj. Važna varijacija gustoće nivoa $g(\varepsilon)$ je na skali ε_F a budući je $\mu_B B$ (μB) samo reda $10^{-4}\varepsilon_F$ (čak i za velika polja od 10^4 gauss → 1T) koristimo razvoj:

$$g_\pm(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon \overbrace{\pm \mu B}^{\pm\mu_B B}) = \frac{1}{2}g(\varepsilon) \pm \frac{1}{2}\mu B \underbrace{\frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}}_{g'(\varepsilon)}$$

$$n_\pm = \int g_\pm(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \simeq \frac{1}{2}\int g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \pm \frac{1}{2}\mu B \int g'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

(Barišić: $n_\pm = \frac{m}{2} \mp \delta a$ $\delta a = \frac{g(\varepsilon_F)}{2}\delta\varepsilon$; $\delta E = \mu B$)

$n = n_+ + n_- = \int g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$ → kao i za slobodni sustav (broj stanja se ne mijenja)

↳ gustoća (elektronska koncentracija) je ista kao u odsutnosti polja ⇒ kemijski potencijal $\varepsilon_F(T)$ može se uzeti kao za slobodni sustav (u odsutnosti polja)

$$\varepsilon_F(T) = \underbrace{\varepsilon_F^0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\varepsilon_F^0}\right)^2\right]}_{\varepsilon_F^0\left[1 + O\left(\frac{k_BT}{\varepsilon_F^0}\right)^2\right]}$$

za $T \neq 0$ ($\varepsilon_F(T)$ nam treba zbog $f(\varepsilon)$)

Otuda slijedi:

$$M = \mu(n_+ - n_-) = \mu^2 B \int_0^\infty \underbrace{\left(\frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)}_{dv} \underbrace{f(\varepsilon)}_{u} d\varepsilon = \mu^2 B \int_0^\infty g(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$$

parc. int.

Na $T=0$: $f = \Theta(\varepsilon_F^\circ - \varepsilon)$ $\Rightarrow$ $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F^\circ)$

$\Rightarrow$ $M = \mu^2 B\, g(\varepsilon_F^\circ)$

$$g(\varepsilon_F^\circ) = \frac{2S+1}{2\pi^2\hbar^2} m\sqrt{2m\varepsilon_F^\circ} = \frac{1}{\pi^2\hbar^3} m\sqrt{2m\frac{\hbar^2k_F^2}{2m}} = \frac{m}{\pi^2\hbar^2}k_F$$

$$= \frac{m}{\pi^2\hbar^2}\frac{k_F^3}{\frac{k_F^2}{2m}2m} = \frac{1}{2\pi^2}\frac{3\pi^2\frac{N}{V}}{k_BT_F} = \frac{3}{3}\frac{n}{k_BT_F}$$

$\varepsilon_F = k_BT_F$

$$\Rightarrow \left[\chi_{Pauli} = \frac{3}{2}\frac{n\mu^2}{k_BT_F}\right] \qquad \mu^2 = \mu_B^2 = \frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}$$

Paulijeva susceptibilnost (PARAMAGNETSKA) (ne ovisi o T!)
(paramagnetska susceptibilnost vodljivih elektrona u metalima proporcionalna je gustoći stanja na Fermi nivou

$$\left[\chi_{Pauli} = \mu_B^2\, g(\varepsilon_F^\circ)\right]$$

→ možemo je direktno povezati s elektronskom specifičnom toplinom)

(korekcije članu $-\frac{\partial f}{\partial E}$ su reda $(k_BT/B)^2$ za $T\neq 0$, rezultat vrijedi do vrlo visokih T (10^4 K))

Ali Landau je pokazao da dijamagnetski doprinos iznosi oko

$$\underset{(dijam)}{\chi_{Landau}} = -\frac{1}{3}\underset{(param)}{\chi_{Pauli}} \Rightarrow \text{ukupni rezultat je:}$$

ukupno djelovanje mag. polja na spin i stazu vodljivih elektrona je paramagnetsko

$$\chi = \chi_{para} + \chi_{dija} = \chi_{Pauli} - \frac{1}{3}\chi_{Pauli} = \frac{2}{3}\chi_{Pauli} = \frac{n\mu^2}{k_BT_F}$$

Za slobodne elektrone $g(\varepsilon_F^\circ) = \frac{mk_F}{\hbar^2\pi^2}$ (↳ po jedi volumena) $\mu_B^2 = \frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}$

$$\Rightarrow \chi_{Pauli} = \frac{\cancel{m}k_F}{\cancel{\hbar^2}\pi^2}\cdot\frac{e^2\cancel{\hbar^2}}{4m^{\cancel{2}}c^2} = \frac{k_Fe^2}{4\pi^2mc^2} = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^2(a_0k_F)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \qquad = \underbrace{\left(\frac{2.59}{r_s/a_0}\right)\times 10^{-6}}$$

χ_{pauli} → 3 puta viša od Landauovog člana.

Paulijeva susceptibilnost je mala (slična dijamagnetskim)

To je zato jer je princip isključenja mnogo efektivniji nego termalna neuređenost u sprečavanju postavljanja spinova u smjeru polja!

drugi način: Ziman str. 332

$\varepsilon_{k+} = \varepsilon(\vec{k}) - \mu B$
$\varepsilon_{k-} = \varepsilon(\vec{k}) + \mu B$

$$n_+ = \int_0^\infty \frac{1}{2}\mathcal{N}(\varepsilon) f^\circ(\varepsilon_{k+})\,d\varepsilon$$

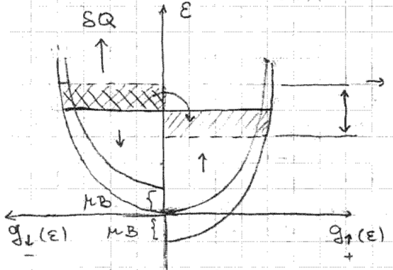
$$M = \mu(n_+ - n_-) = \mu\int_0^\infty \frac{1}{2}\{f_0(\varepsilon-\mu B) - f_0(\varepsilon+\mu B)\}\mathcal{N}(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

$$\approx \mu^2 B\int_0^\infty\left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)\underbrace{\mathcal{N}(\varepsilon)}_{\text{gustoća stanja}}d\varepsilon$$

$$= \mu^2 B\,\mathcal{N}(\varepsilon_F)$$

236

• Barišićev izvod Paulijevog paramagnetizma:



δE je pomak u E ali i promjena srednje energije

→ ukupna promjena energije; srednja energija po elektronu je aritmetička sredina

$$\delta E = \frac{1}{2}(\mu B + \mu B) = \mu B$$

→ gustoća stanja pomaknutih je polovina gustoće stanja $\frac{g_F}{2}$

- da bi se kemijski potencijal izjednačio bit će više elektrona jednog spina nego drugog

$\delta E = \mu B$ → aproksimacija da je prosječno za sve čestice isto.

$\delta Q = \frac{1}{2}g_F\,\delta E$ → broj stanja koja su prebačena

$T < E_F$ vrijedi za sve temp male u odnosu na Fermi en. (reda veličine 11 000K)

$$M = \mu\underbrace{(n_+ - n_-)}_{2\delta Q} = \mu^2 g_F B$$

$M = \mu^2 g_F B$ ∼ s gustoćom stanja

$$\boxed{\chi_{Pauli} = \mu^2 g_F}$$

samo Pauli doprinos - od slobodnih e^-
→ dobijemo faktor sličan Landauovom
→ gotovo neovisan o temperaturi, relativno mali

(Elektronski sustav s dugodosežnom interakcijom → pretvara se u gotovo sl. el. (kratkodos. sile) + plazma)

Drugi način: gledamo promjenu energije

n_F gustoća stanja po jedinici volumena

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{mag} \qquad \underbrace{\frac{n_F}{2}\delta E}_{\text{broj prebačenih}}\cdot\underbrace{\delta E}_{\text{prosječna en}} = \frac{n_F}{2}(\delta E)^2 = \Delta E_{kin}$$

$$\Delta E_{MAG} = 2\cdot(-\mu B)\frac{n_F}{2}\delta E$$

↑ obje strane

$\Rightarrow$ varijacijski princip $\frac{\partial\Delta E}{\partial\delta E} = 0 = \frac{n_F}{2}(2\delta E - 2\mu B) \Rightarrow \delta E = \mu B$
→ uvrstimo u ΔE i imamo:

$$\Delta E = -\frac{n_F}{2}\mu^2B^2$$

(promjena ΔE po jedinici volumena)

$$\Rightarrow \chi = -\frac{\partial^2\Delta E}{\partial B^2} = n_F\mu^2 \quad //$$

↳ na $T=0$

Usporedba mjerenih Pauli susceptibilnosti i onih za slobodne elektrone.

Metal	r_s/a_0	$10^6\chi_{Pauli}$ [$\left(\frac{2.59}{r_s/a_0}\right)\times10^{-6}$]	(mjereno) $10^6\chi_{Pauli}$
Li	3.25	0.80	2.0
Na	3.93	0.66	1.1
K	4.86	0.53	0.8
Rb	5.20	0.50	0.8
Cs	5.62	0.46	0.8

↳ odstupanja su najvećim dijelom zbog zanemarivanja elektron-elektron interakcija

(band ferromagnetism)

7. FEROMAGNETIZAM SLOBODNIH ELEKTRONA = STONEROV KOLEKTIVNI ELEKTRONSKI MODEL (zbog korelacije elektrona)

U Paulijev paramagnetizam uključujemo i energiju interakcije parova elektrona ($\uparrow,\downarrow$) (interakcija izmjene)
Ta se interakcija ponaša kao vanjski potencijal (aprox. sr. polja)

sr. vrijednost operatora $\frac{\langle \hat{\mu} \rangle}{\mu}$

Ukupna energija: $E_{\vec{k}}^{+} = E(\vec{k}) - \mu B - \frac{1}{3}\, s(s+1) \sum_{\ell} J_{\ell\ell'} \frac{\langle \hat{\mu} \rangle}{\mu}$

$\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) = \frac{3}{4}$; $J_{\ell\ell'}$ – integral izmjene položaja mjesta

$q = 0$ granica!

aprox. sr. polja: $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$; $n_{i\uparrow} \to \langle n_{i\uparrow} \rangle = n_{\uparrow}$ ne ovisi o i, ali ovisi o spinu

Ziman str. 339. Band ferromagnetism

- suprotno od lokaliziranih spinova Heisenbergovog modela sada se elektroni s magnetskim momentom nalaze u vrpci Blochovih stanja. Neka je $n_{\vec{k}+}$ okupacijski broj stanja $|\vec{k}\rangle$ sa spinom $+$. U Stonerovom kolektivnom elektronskom modelu dodajemo elektronskom Hamiltonijanu član oblika

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{U}{N} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} n_{\vec{k}+}\, n_{\vec{k}'-} \qquad (*)$$

Svaki par elektrona suprotnog spina doprinosi sa pozitivnom energijom "izmjene", veličine U/N, koja potječe (možda) iz njihovog pravremenog simultanog boravka u d-ljusci istog atoma, ali nije nužno predstavljena integralom kao
$2 \iint \phi_a^*(\vec{r}_1)\, \phi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_a(\vec{r}_2)\, \phi_b(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$. Doprinosi elektrona istog spina ne moraju se eksplicitno računati jer se mogu uključiti u definiciju nulte energije.
Neka je n_σ totalni broj elektrona po atomu spina σ

$\Rightarrow$ energija elektrona + spina:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}+} = \mathcal{E}(\vec{k}) - \mu B + U n_-$$

i slično za one spina ($-$).
Kemijski potencijal dvije skupine elektrona je isti $\Rightarrow$ moraju se zadovoljiti sljedeće jednadžbe:

$T=0$: $\to \Theta(\mathcal{E}_F - \mathcal{E})$

$$n\langle \mu \rangle = \mu \int_0^\infty \frac{1}{2} \{ f^\circ(\mathcal{E}_{k+}) - f^\circ(\mathcal{E}_{k-}) \} \mathcal{N}(\mathcal{E})\, d\mathcal{E}$$

$$n = \int \frac{1}{2} \{ f^\circ(\mathcal{E}_{k+}) + f^\circ(\mathcal{E}_{k-}) \} \mathcal{N}(\mathcal{E})\, d\mathcal{E}$$

rješenje

$$\Rightarrow \qquad \chi = \frac{\boxed{\mu^2 \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}}{1 - \frac{1}{2} U \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}$$

Pauli susc.

$\mathcal{N}(\mathcal{E}_F) \equiv g(\mathcal{E}_F)$ (gustoća stanja na Fermi nivou)

$$f^\circ(\mathcal{E}_{k+}) = f^\circ(\mathcal{E} - \mu B + U n_-) \xrightarrow[T=0]{} \Theta(\mathcal{E}_F + \mu B - U n_- - \mathcal{E})$$

$$\simeq \Theta(\mathcal{E}_F + \mu B - U n_-) - \delta(\mathcal{E}_F + \mu B - U n_-)\, \mathcal{E} + \dots$$

itd $\Rightarrow \chi \dots$

Interakcija izmjene (*) koja favorizira paralelne spinove čini sistem puno lakše polarizabilnim.

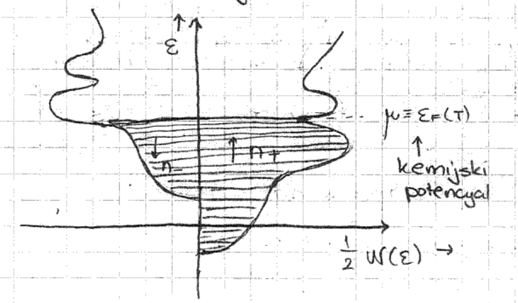
Ali kad je to polje izmjene dovoljno jako tj. kad je

$$\frac{1}{2} U \mathcal{N}(\mathcal{E}_F) > 1$$

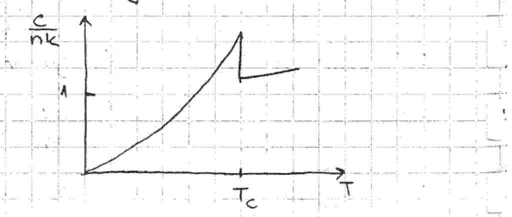
to formalno rješenje je očito nestabilno. To predstavlja prijelaz u feromagnetsko stanje.

Jednadžbe se mogu riješiti numerički za $\langle \mu \rangle$ kao funkciju temperature ($\Rightarrow$ rezultat se kvalitativno ne razlikuje puno od $N\langle \mu \rangle = N\beta s \tanh\{ \frac{\beta s}{k_B T}(\lambda N \langle \mu \rangle + B) \}$) Sistem pokazuje Curievu temperaturu ispod koje magnetski moment saturira na približno konstantnu vrijednost. Povišeno Curieve točke predviđa se nešto kao Curie-Weissov zakon.
U modelu također nije teško izračunati eksplicitno specifičnu toplinu koja je povezana sa prijelazom.
Također se može izračunati energija kao funkcija T i diferenciranjem dobiti toplinski kapacitet. Ispada da C_{el} ima diskontinuitet na T_{Curie} i oštri pik tik ispod T_{Curie}.
Ovo je također opaženi dokaz prelaska u feromagnetično stanje iako teorija ne predviđa u detalje točan oblik pika.

a) Band ferromagnetism



(b) Elektronski specifični toplinski kapacitet feromagnetičnog metala



Banšićevo pojednostavljenje:

- pretpostavljamo da među elektronima postoje kratkodosežne interakcije $\sim k_{TF}^{-1}$ (Coulomb. prirode - zasjenjenje, a $\uparrow\downarrow$ je osjete ako im Paulijev princip dopusti da se dovoljno približe)

(tj. zasjenjena dugodosežna: RPA, $k_{TF} \sim \frac{2\pi}{a}$)

Interakcija: $\sim U n_{R\uparrow} n_{R\downarrow}$ (*)

$\leftarrow$ gledamo što se dogodi kad se zadrži kratkodosežna interakcija među elektronima tj. kad se zadrži taj

U = matrični element dva elektrona različitih spinova koji su došli u istu Wigner-Seitzovu ćeliju.

dugodosežni dio odrezan screeningom u RPA.

HUBBARD ČLAN
(član unutar WSć 2e^- unutar nje)

$\to$ ako su spinovi isti nema takvog člana tj. ovaj član uključuje Paulijev princip (nema unutar (*) $n_R = n_{R\uparrow} + n_{R\downarrow}$ nego samo jedan od $n_{R\uparrow}$ ili $n_{R\downarrow}$ u najjednostavn. slici, komplicir. $\to$ korelacije!)

U je Coulombovski matrični element

$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_R(\vec{r}_1)\psi_R(\vec{r}_2)|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + \psi_R(\vec{r}_2)\psi_R(\vec{r}_1)|\downarrow\rangle|\uparrow\rangle]$

$\int \psi(r_1, r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi(r_1, r_2)\, dr_1\, dr_2$

$$U = \int \psi_R^2(\vec{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_R^2(\vec{r}_2)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$$

Interakcija $\sim U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ samosug. $n_{i\uparrow} \to \langle n_{i\uparrow} \rangle$

matrični element Coulomb interakcije

→ aprox. srednjeg polja : $n_{i\uparrow\downarrow} \to \langle n_{i\uparrow\downarrow} \rangle \equiv n_{\uparrow\downarrow}$

$U \underbrace{n_\uparrow n_\downarrow}$ → $2e^-$ unutar iste WS ćelije — ne ovisi o i ali ovisi o spinu.

vodi na promjenu energije δE različitu od μB (čisto polje)

↳ jer imamo interakciju $\vec{S}_\uparrow \vec{S}_\downarrow \sim n_\uparrow n_\downarrow$

→ interakcija $2e^-$ na jednom čvorištu elektroni moraju biti suprotnog spina zbog Pauli

$E_{int} = U n_\uparrow n_\downarrow$

sv. vrijednosti od $n_\uparrow, n_\downarrow$: 0, 1

sv. vr. od n_i : 0, 1, 2

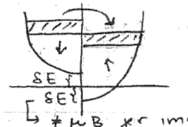
$\sigma_i = \pm 1$

Ukupni hamiltonian: $H_\sigma = \frac{p^2}{2m} - \sigma\mu B + U n_{\sigma}$

(Kratkodosežna Coulombovska sila tj. Hubbardova interakcija)

(zbog zasjenjenja nema Coulomb člana)

zbog ← vanjskog polja imamo rascjep δE ali ne znamo koliki



↳ $\neq \mu B$ jer imamo interakciju $U n_i$

Računamo promjenu energije δE:

$\Delta E_{kin} = \frac{1}{2} g(E_F) (\delta E)^2$ → promjena člana H_0 u hamiltonijanu zbog stvaranja stvari u magnetsko polje.

$\Delta E_{mag} = -\mu B\, 2\, \delta Q$ → jer ih je $2\delta Q$ palo u energiji za μB

$\Delta E_{mag} = 2(-\mu B) \frac{1}{2} g(E_F)\, \delta E$ → broj prebačenih na drugu stranu (u prosjeku)

$n_\uparrow = \frac{n}{2} + \delta Q \qquad n_\downarrow = \frac{n}{2} - \delta Q$

broj mjesta na svakoj strani

$\Rightarrow n_\uparrow \cdot n_\downarrow = \underbrace{\frac{n^2}{4}}_{\text{regularno (bez polja)}} - \underbrace{(\delta Q)^2}_{\text{promjena zbog polja}} \Rightarrow \Delta(n_\uparrow n_\downarrow) = -(\delta Q)^2$

$\Rightarrow \Delta E_{int} = -U(\delta Q)^2 = -U \cdot \left(\frac{g(E_F)}{2}\right)^2 (\delta E)^2$

$\Delta E_{int} = U\left(\left[\frac{n}{2} + \delta Q\right]\left[\frac{n}{2} - \delta Q\right] - \frac{n}{2} \cdot \frac{n}{2}\right) = -U(\delta Q)^2$

Rješavamo varijacijskim principom ⇒ treba uzeti takav δE da jednoel. energija bude min.! (Varijacija po δE)

$\Delta E_{TOT} = \Delta E_{KIN} + \Delta E_{mag} + \Delta E_{int} =$

$= \frac{g(E_F)}{2} \left[(\delta E)^2 - 2\mu B \delta E - U \frac{g(E_F)}{2} (\delta E)^2\right]$

$\frac{\partial \Delta E_{TOT}}{\partial(\delta E)} = 0$ → najniže stanje u prisutnosti magnetskog polja

$\frac{g(E_F)}{2} [2\delta E - 2\mu B - U g_F \delta E] = 0 \Rightarrow \delta E_0 = \frac{\mu B}{1 - \frac{g(E_F) U}{2}}$

gustoća st. po jed. volumena na Fermi nivou

⇒ uvrstimo u ΔE_{TOT}:

$\Delta E_{TOT} = \frac{g_F}{2} (\delta E)^2 \left[1 - \frac{2\mu B}{\delta E} - \frac{g_F U}{2}\right] = -\frac{g_F}{2} \frac{\mu^2 B^2}{\left(1 - \frac{g_F U}{2}\right)^{\cancel{2}}} \cancel{\left(1 - \frac{g_F U}{2}\right)}$

$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E_{TOT}}{\partial B^2}$

ΔE_{TOT} (promjena en. po jed. volumena) $\Delta E_{TOT} = \frac{\Delta E_{TOT}}{V}$ $\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_{TOT}}{\partial^2 B}$

$$\boxed{\chi = \frac{\mu^2 g_F}{1 - \frac{U g_F}{2}}}$$

pojavio se korelacijski faktor

STONEROVA SUSCEPTIBILNOST

→ izraz sličan Paulijevom ali ima pojačavajući član u nazivniku; za $U = 0$ Paulijev izraz

$\frac{1}{1 - \frac{U g_F}{2}}$ Stonerov faktor, Stonerovo pojačanje

→ susceptibilnost se povećava zbog odbojne interakcije ⇒ STONEROVO POJAČANJE a ako je $U = 0$ izraz se svodi na Paulijev paramagnetski (nema interakcije)

Za $\frac{g(E_F)}{2} \cdot U \to 1$ ⇒ jake interakcije ⇒ spontana feromagnetičnost vodljivih elektrona

Za $U = 0$ NEINTERAGIRAJUĆI PLIN

$\chi = \frac{\chi_0(q)}{1 - \frac{U}{2}\chi_0(q)}$ χ_0 – polarizabilnost sl. el. para

Sistem ima tendenciju da se spinovi urede tj. da se stvori feromagnetsko stanje (na vodljivim elektronima)

→ u željezu se vidi feromagnetizam vodljivih elektrona → razlika od Heisenbergovog (magnetizam po čvorištu malen)

Coul. int. doprinosi feromagnetizmu

(mali magnetski moment po elektronu, ne 1/2)

→ za $n_F U > 1$ → sve krivo, nismo u početku ni mogli krenuti od metalne slike (odmah smo morali krenuti od feromagneta)

→ izraz $\left[\chi = \frac{\mu^2 g_F}{1 - \frac{U g_F}{2}}\right]$ baziran je na RPA.

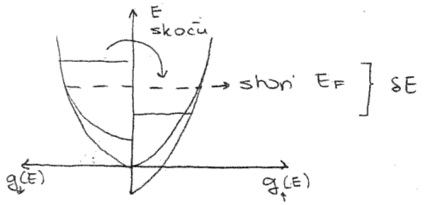
Rekapitulacija.

PAULIJEVA I STONEROVA SUSCEPTIBILNOST

Pauli: → sustav je u ravnoteži, narinemo polje $\vec{B}$

⇒ energija se cijepa $E = E_0 + \begin{cases} -\mu B, & \vec{\mu} \parallel \vec{B} \\ \mu B, & \vec{\mu} \text{ anti} \parallel \vec{B} \end{cases}$
($E_+ < E_-$ → dio elektrona sa − spinom promijenit će svoje spinove)

- raspodjela se pomiče ali se stvar preskakivanjem vraća u ravnotežu



Proračun magnetizacije:

$M = \bar{N} \cdot \mu$

↳ prosječan broj (po jed. volumena)

$\bar{N} = (n_\uparrow - n_\downarrow) = \left(\frac{N}{2} + \delta Q - \frac{N}{2} + \delta Q\right)$
$= 2\delta Q$

$\delta Q = \frac{n_F}{2}\delta E$, $\delta E = \mu B$ jer je to jedina interakcija

↳ gustoća stanja; δE → prosječna en.

Promjena ukupne energije:

$\Delta E = \Delta E_{KIN} + \Delta E_{MAG}$

$\Delta E_{KIN} = \delta E\, \delta Q = \frac{\delta^2 E}{2} n_F = \frac{n_F}{2} B^2 \mu^2$

$M = 2 \cdot \frac{n_F}{2} \mu B \cdot \mu = n_F \mu^2 B$,

$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = n_F \mu^2$

Stoner: ⇒ u plin uvodimo spin-spin interakciju koja je kratkodosežna

$E_{INT} = U n_\uparrow n_\downarrow$

Elektroni + i − spina imaju različitu energiju zbog vanjskog mag. polja i zbog interakcije izmjene između parova elektrona.
Ova interakcija izmjene ponaša se kao Weissovo polje $E^+(\omega) = E(k) - \mu_0 H - \frac{\text{konst}}{\mu}\langle \vec{\mu} \rangle$

Promjena ukupne energije:

$\Delta E_{KIN} = \frac{n_F}{2}(\delta E)^2$ $\Delta E_{MAG} = -\mu B\, 2\delta Q = -\mu B n_F \delta E$

$E_{INT} = U(n_\uparrow n_\downarrow) = U\left(\frac{N^2}{4} - (\delta Q)^2\right)$ ⇒ $\Delta E_{int} = -U(\delta Q)^2 = -U\left(\frac{n_F}{2}\right)^2 (\delta E)^2$

$\Delta E_{TOT} = \Delta E_{KIN} + \Delta E_{MAG} + \Delta E_{INT}$ ⇒ minimiziramo da nađemo δE: $\frac{\partial(\Delta E_{TOT})}{\partial(\delta E)} = 0$

⇒ $\delta E_0 = \frac{\mu B}{1 - \frac{U n_F}{2}}$, ⇒ $M = \bar{N}\mu = 2\delta Q \mu = n_F \delta E \cdot \mu = \frac{\mu^2 B}{1 - \frac{U n_F}{2}}$

⇒ $\boxed{\chi = \frac{\mu^2 B}{1 - \frac{U n_F}{2}}}$

- postoji mogućnost permanentnog dipolnog momenta (tj. spontane magnetizacije)

Za $\frac{U n_F}{2} = 1$ $\chi \to \infty$ ⇒ prelaz u fer. mag stanje.