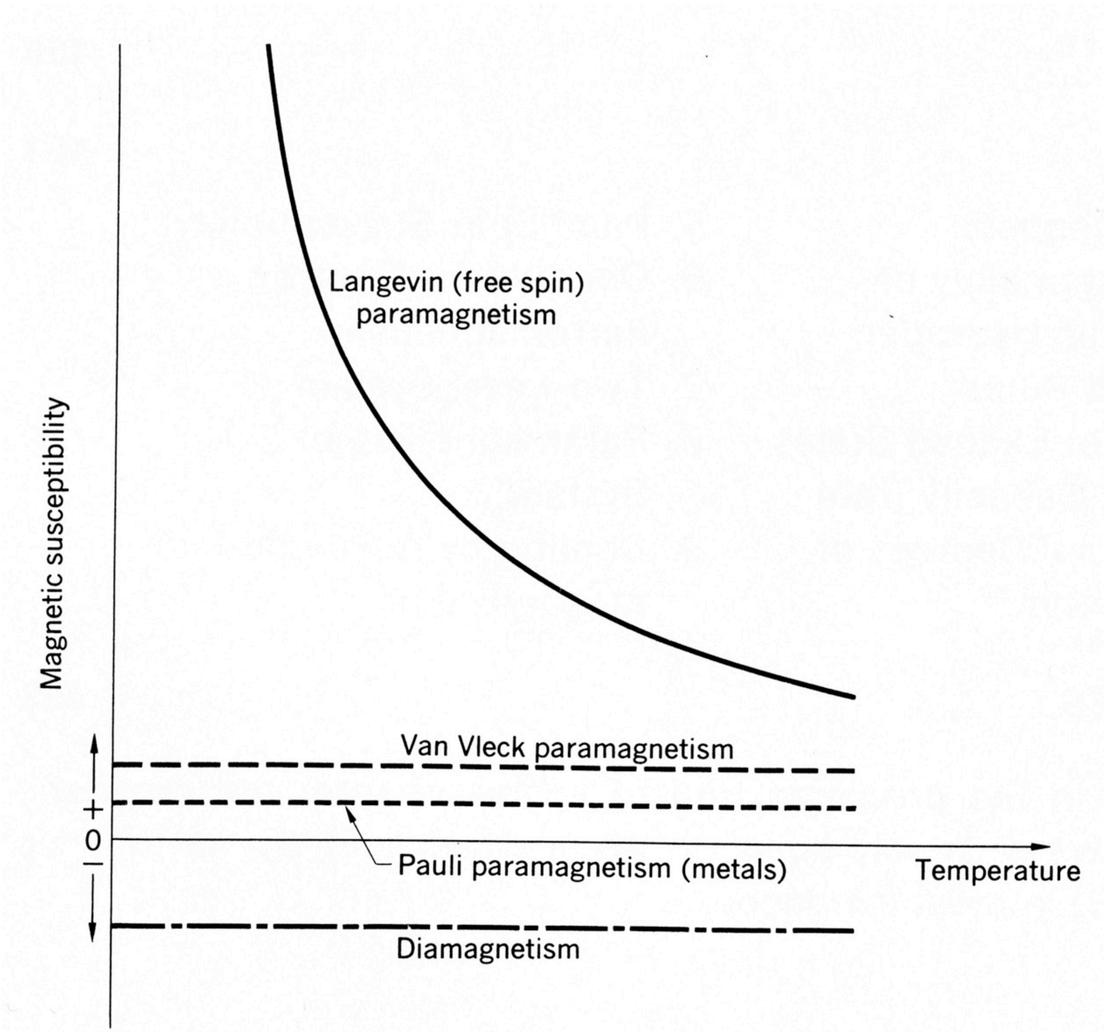
Magnetism is a quantum phenomenon.

Теорема Бора — ван Лёвен : вещество в классической физике может быть намагничено только в термодинамически неравновесном состоянии: при его переходе в состояние равновесия, намагничивание исчезает.

Грубое объяснение полученного Бором и ван Леувен результата заключается в том, что магнитное поле не может производить работу над частицей. Конкретнее доказательство строится на преобразовании сдвига импульса всех заряженных частиц на величину eA/c (где e - заряд частицы, A - векторный потенциал поля, e - скорость света). Поскольку в классический гамильтониан, описывающий динамику системы, импульс входит только в комбинации p-eA/c, то при такой замене статистическая сумма не изменяется, то есть она не зависит от наличия магнитного поля. Отсюда следует, что магнитный момент системы также не зависит от наличия магнитного поля и потому всегда равен нулю, как и в отсутствии поля.

Diamagnetic and paramagnetic media – magnetic susceptibilities



[from Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004)]

Microscopic origin of atomic diamagnetism and of Van Vleck paramagnetism

Hamiltonian of a charged particle in electromagnetic field is given by

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2M}\left(\boldsymbol{p} - \frac{Q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + Q\varphi,$$

The additional term due to electromagnetic field is

$$\mathscr{H}' = \frac{ie\hbar}{2mc}\left(\nabla\cdot\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}\cdot\nabla\right) + \frac{e^2}{2mc^2}A^2,$$

In magnetic field only one can choose

$$A_x = -\frac{1}{2}yB, \qquad A_y = \frac{1}{2}xB, \qquad A_z = 0.$$

Then the additional Hamiltonian term is

$$\mathscr{H}' = \frac{ie\hbar B}{2mc}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) + \frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2 + y^2).$$

paramagnetic (Van Vleck)

diamagnetic

Diamagnetic term has diagonal matrix elements and gives energy correction in the first order:

$$E' = \frac{e^2B^2}{12mc^2}\langle r^2\rangle$$

The induced magnetic moment originating from this perturbation is

$$\mu = -\frac{\partial E'}{\partial B} = -\frac{e^2\langle r^2\rangle}{6mc^2}B.$$

Temperature-independent Van Vleck paramagnetism

Предположим, что недиагональный матричный элемент $\langle s|\mu_z|0\rangle$ оператора μ_z, связывающий основное состояние 0 с возбужденным состоянием s, соответствует энергии $\Delta = E_s - E_0$, отсчитываемой вверх от уровня энергии основного состояния (E_0). Тогда стандартная теория возмущений в случае слабых полей ($\mu_z B \ll \Delta$) дает для волновой функции основного состояния следующее выражение:

$$\psi_0' = \psi_0 + \frac{B}{\Delta} \langle s \mid \mu_z \mid 0\rangle \psi_s,$$

and for the wave function of excited state $\psi_s' = \psi_s - \frac{B}{\Delta} \langle 0 \mid \mu_z \mid s\rangle \psi_0$

Hence, the new ground state has the magnetic moment $\langle 0' \mid \mu_z \mid 0'\rangle \approx 2B \mid \langle s \mid \mu_z \mid 0\rangle \mid^2/\Delta,$

while the new excited state has the magnetic moment $\langle s' \mid \mu_z \mid s'\rangle \approx -2B \mid \langle s \mid \mu_z \mid 0\rangle \mid^2/\Delta.$

At low temperature T<<Δ all particles are in the ground state, and magnetization is

$$M = \frac{2NB \mid \langle s \mid \mu_z \mid 0\rangle \mid^2}{\Delta}$$

The corresponding susceptibility is

$$\chi = \frac{2N \mid \langle s \mid \mu_z \mid 0\rangle \mid^2}{\Delta}$$

Van Vleck paramagnetism at high temperature

а) Случай $\Delta \ll k_B T$. Относительный избыток частиц на основном уровне (по сравнению с возбужденным) приближенно равен $N\Delta/2k_BT$, а для соответствующей намагниченности получим:

$$M = \frac{2B\,|\langle s\,|\,\mu_z\,|\,0\rangle|^2}{\Delta}\cdot\frac{N\Delta}{2k_BT}$$

and the corresponding susceptibility

$$\chi = \frac{N\,|\langle s\,|\,\mu_z\,|\,0\rangle|^2}{k_BT}$$

The total molecular magnetic susceptibility at low T can be positive or negative:

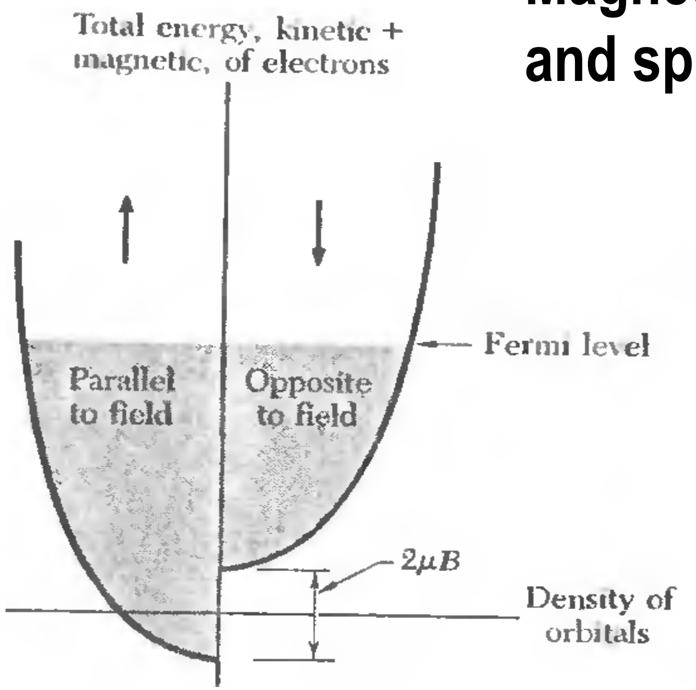
$$\chi_M = -\frac{N_0 e^2}{6mc^2}\sum\langle r^2\rangle + 2N_0\sum_s\frac{|\langle s\,|\,\mu_z\,|\,0\rangle|^2}{E_s - E_0},$$

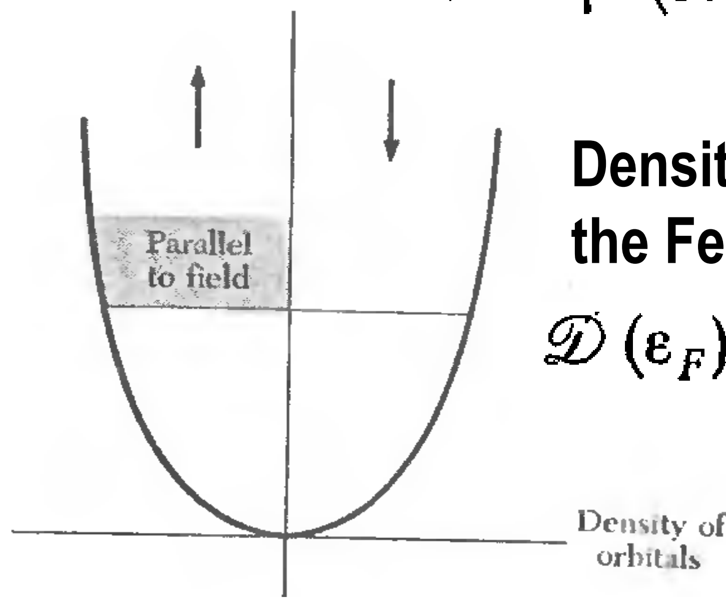
diamagnetic

paramagnetic (Van Vleck)

Pauli paramagnetism of metals

Magnetization is given by the difference of spin-up and spin-down electrons: $M = \mu\,(N_+ - N_-)$





Density of states at the Fermi level is

$$\mathscr{D}(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F = 3N/2k_BT_F$$

$$N_- = \frac{1}{2}\int_{\mu B}^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\,\mathscr{D}(\varepsilon - \mu B) = \frac{1}{2}\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\,\mathscr{D}(\varepsilon) - \frac{1}{2}\mu B\mathscr{D}(\varepsilon_F).$$

$$N_+ = \frac{1}{2}\int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\,\mathscr{D}(\varepsilon + \mu B) \approx \frac{1}{2}\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\,\mathscr{D}(\varepsilon) + \frac{1}{2}\mu B\mathscr{D}(\varepsilon_F);$$

As a result spin magnetization of metals is $M \approx \mu^2\mathscr{D}(\varepsilon_F)\,B = \dfrac{3N\mu^2}{2k_BT_F}B$

Comparison of Curie law (for localized spins) with magnetization in metals

The diamagnetic susceptibility of metals is -1/3 of paramagnetic, and originates from the change of electron wave functions in magnetic field (Landau levels -> Landau diamagnetism). The total magnetization is a sum of paramagnetic (spin) and diamagnetic contributions:

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B.$$

This is smaller than the Curie magnetization

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B$$

by a factor $k_B T/E_F \ll 1$.

Comparison of (classical) Langevin formula and quantum formula for magnetization

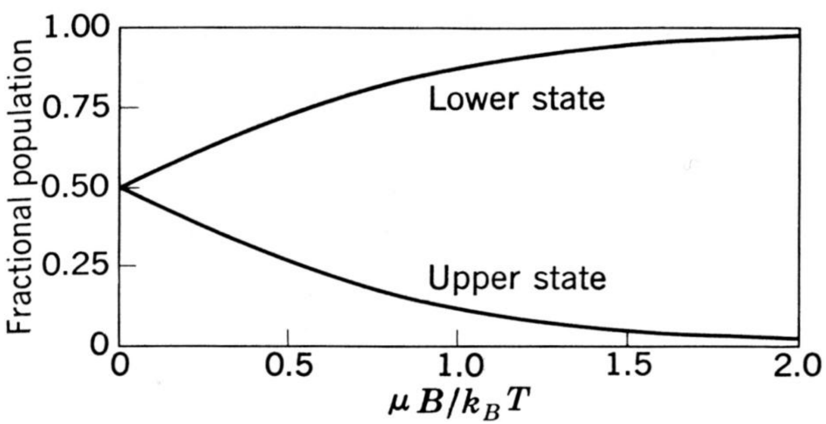
Langevin formula for magnetization M is derived by averaging the angle θ of classical magnetic moment μ with potential energy U=-μ B cosθ :

$$\langle \cos\theta \rangle = \left(\int e^{-\beta U} \cos\theta \, d\Omega\right) \cdot \left(\int e^{-\beta U} d\Omega\right)^{-1} = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \equiv L(x).$$

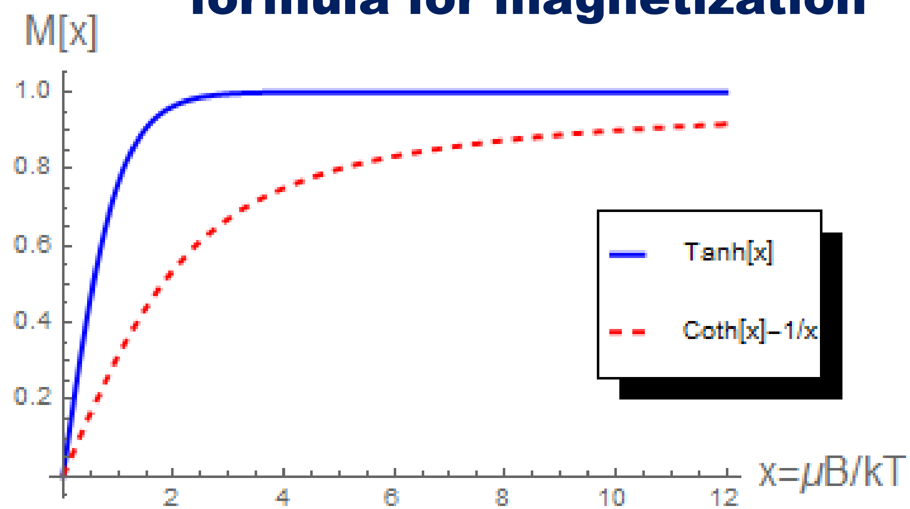
As a result one obtains $M = N\mu < \cos\theta > = N\mu \, L(\mu B/kT)$

Quantum formula for magnetization M is derived by the summation of magnetic moments of different energy levels weighted by the Gibbs distribution :

$$M = \Sigma_i \mu_i N_i = N\mu \tanh(\mu B/kT)$$



Comparison of Langevin formula with quantum formula for magnetization



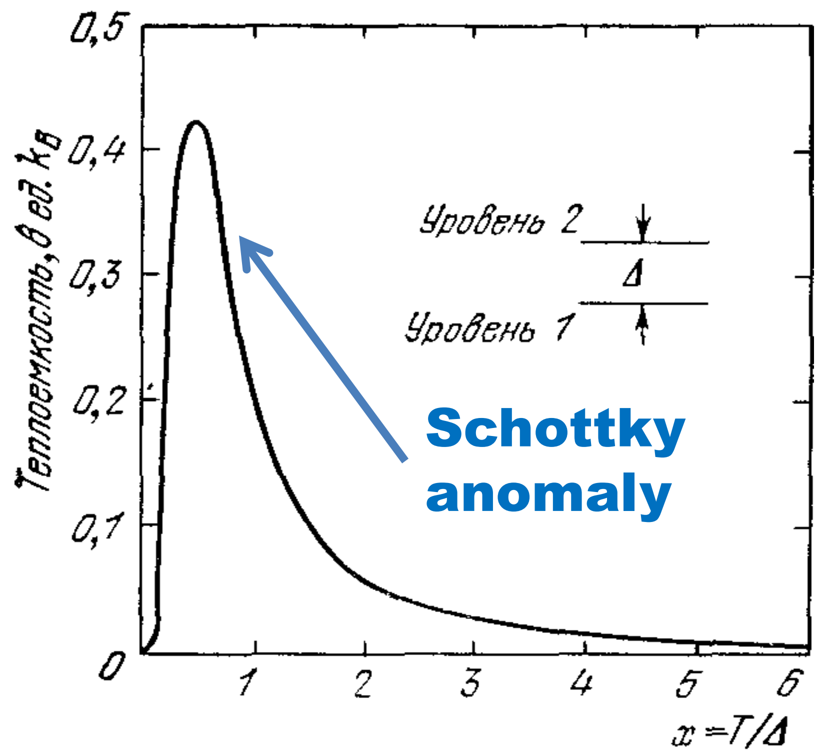
Heat capacity of two-level system (Schottky)

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\Delta = k_B \frac{(\Delta/T)^2 e^{\Delta/T}}{(1+e^{\Delta/T})^2}$$

At high temperature T>>Δ

$$C \approx k_B (\Delta/2T)^2 + \ \ldots$$

Such a term in the heat capacity often allows the detection of low-energy splitting, e.g. nuclear spins or hyperfine splitting (Δ~0.001-0.1K).



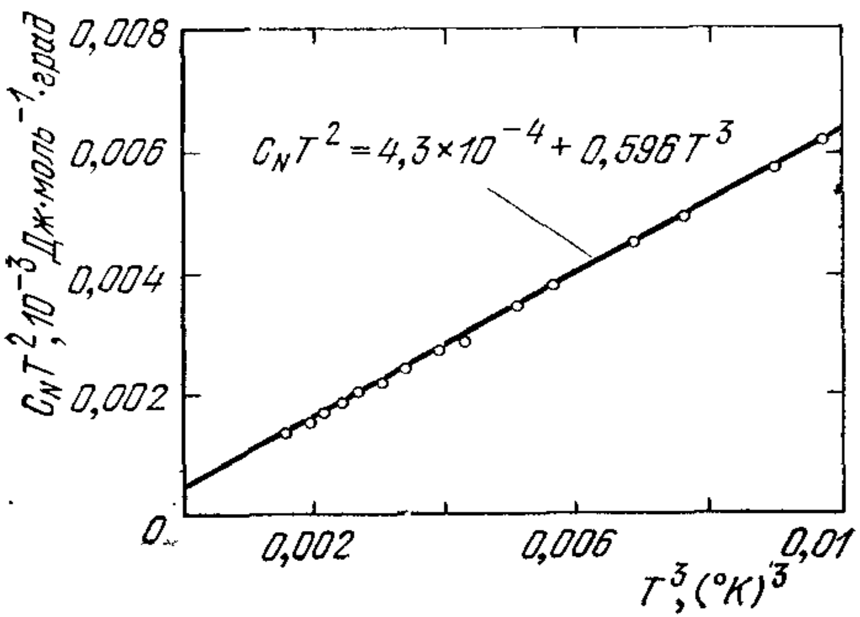


Рис. 15.15. Теплоемкость галлия в нормальном состоянии (при $T < 0{,}21$ °K). Вклады в теплоемкость, обусловленные квадрупольными моментами ядер ($C \sim T^{-2}$) и электронами проводимости ($C_{эл} \sim T$) при очень низких температурах, являются преобладающими. (Из