

---

# Einführung in die Festkörperphysik

---

von

Professor PhD Charles Kittel  
University of California, Berkeley

---

11. Auflage

Mit 428 Bildern, 60 Tabellen und 134 Aufgaben

R. Oldenbourg Verlag München Wien 1996

Autorisierte Übersetzung der englischsprachigen Originalausgabe, erschienen im Verlag John Wiley & Sons, Inc. New York, unter dem Titel:  
„Introduction to Solid State Physics, 6th Edition“.

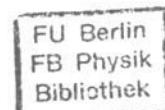
Copyright © 1953, 1956, 1966, 1971, 1976 und 1986  
By John Wiley & Sons, Inc.  
All Rights Reserved

Übersetzer:

1. und 2. Auflage Dipl.-Ing. *Ferdinand Baasel*  
Dipl.-Phys. *Fritz Teufel*  
3. Auflage Dipl.-Phys. *Hans-Jürgen Coufal*  
Dipl.-Phys. *Rolf Schumacher*  
Dipl.-Phys. *Hubert Wegener*

Durchsicht der 4. Auflage: *Rudolf Oldenbourg*

5. Auflage Dipl.-Phys. *Rudolf Oldenbourg*  
Dipl.-Phys. *Michael Eckert*  
Dipl.-Phys. *Georg Wallner*  
7. Auflage Dr.-Ing. *Monika Ziegler*  
8. Auflage Dr.-Ing. *Monika Ziegler*  
9. Auflage Dr.-Ing. *Monika Ziegler*  
10. Auflage Dr.-Ing. *Monika Ziegler*



**Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme**

**Kittel, Charles:**

Einführung in die Festkörperphysik : mit 60 Tabellen und 134 Aufgaben / von Charles Kittel. [Übers.: Monika Ziegler]. - 11. Aufl., Nachdr. der 10. Aufl. - München ; Wien : Oldenbourg, 1996

Einheitssach.: Introduction to solid state physics <dt.>  
ISBN 3-486-23596-6

Inv.-Nr. 814/36/73343

Nachdruck der 10. Auflage

© 1996 R. Oldenbourg Verlag GmbH, München

Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Gesamtherstellung: R. Oldenbourg Graphische Betriebe GmbH, München

ISBN 3-486-23596-6

H <sup>1</sup>	1s	Be <sup>4</sup>	He <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>6</sup>	F <sup>7</sup>	Ne <sup>10</sup>
Li <sup>3</sup>					2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
2s	2s <sup>2</sup>				Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>	Ar <sup>18</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>									
3s	3s <sup>2</sup>				3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	
K <sup>19</sup>	Ca <sup>20</sup>	Sc <sup>21</sup>	T <sup>112</sup>	V <sup>23</sup>	Cr <sup>24</sup>	Mn <sup>25</sup>	Fe <sup>26</sup>	Co <sup>27</sup>	Ni <sup>28</sup>	Zn <sup>30</sup>
4s	4s <sup>2</sup>	3d <sup>1</sup>	3d <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup>	3d <sup>4</sup>	3d <sup>5</sup>	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>10</sup>
Rb <sup>37</sup>	Sr <sup>38</sup>	Y <sup>39</sup>	Zr <sup>40</sup>	Nb <sup>41</sup>	Mo <sup>42</sup>	Tc <sup>43</sup>	Ru <sup>44</sup>	Rh <sup>45</sup>	Pd <sup>46</sup>	Ag <sup>47</sup>
5s	5s <sup>2</sup>	4d <sup>1</sup>	4d <sup>2</sup>	4d <sup>3</sup>	4d <sup>4</sup>	4d <sup>5</sup>	4d <sup>6</sup>	4d <sup>7</sup>	4d <sup>8</sup>	4d <sup>10</sup>
Cs <sup>53</sup>	Ba <sup>54</sup>	La <sup>55</sup>	Hf <sup>72</sup>	Ta <sup>73</sup>	W <sup>74</sup>	Re <sup>75</sup>	Os <sup>76</sup>	Ir <sup>77</sup>	Pt <sup>78</sup>	Au <sup>79</sup>
6s	6s <sup>2</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>2</sup>	5d <sup>3</sup>	5d <sup>4</sup>	5d <sup>5</sup>	5d <sup>6</sup>	5d <sup>7</sup>	5d <sup>8</sup>	5d <sup>10</sup>
Fr <sup>87</sup>	Ra <sup>88</sup>	Ac <sup>89</sup>	Ce <sup>89</sup>	Pr <sup>90</sup>	Nd <sup>90</sup>	Pm <sup>61</sup>	Sm <sup>62</sup>	Eu <sup>63</sup>	Gd <sup>64</sup>	Tb <sup>65</sup>
7s	7s <sup>2</sup>	6d <sup>1</sup>	7s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>	4f <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>5</sup>	4f <sup>6</sup>	4f <sup>7</sup>
				6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>2</sup>
					5f <sup>2</sup>	5f <sup>3</sup>	5f <sup>4</sup>	5f <sup>5</sup>	5f <sup>6</sup>	5f <sup>7</sup>
					-	6d <sup>1</sup>	6d <sup>2</sup>	7s <sup>2</sup>	7s <sup>2</sup>	7s <sup>2</sup>
										Lr <sup>103</sup>

wodurch sich für die Suszeptibilität ergibt

$$(22) \quad \frac{M}{B} \cong \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

Hierbei ist  $p$  die durch

$$(23) \quad p = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}},$$

definierte effektive Anzahl Bohrscher Magnetonen. Die Konstante  $C$  wird Curie-Konstante genannt. Gleichung (22) ist bekannt als das Curiesche Gesetz. Experimentelle Ergebnisse für die paramagnetischen Ionen in einem Gadoliniumsalz zeigt Bild 5.

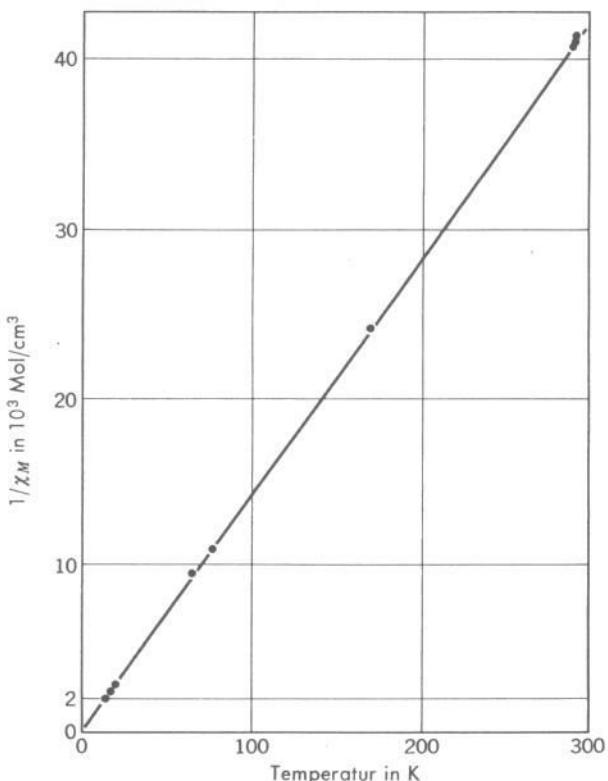


Bild 5 Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität  $1/\chi$  eines Gadoliniumsalzes  $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Die gerade Linie entspricht dem Curiegesetz (nach L. C. Jackson und H. Kamerlingh Onnes).

### Ionen seltener Erden

Die Ionen der seltenen Erden weisen einander sehr ähnliche chemische Eigenschaften auf. Deshalb gelang es erst viele Jahre nach ihrer Entdeckung, diese Elemente in hoher Reinheit darzustellen. Ihre magnetischen Eigenschaften sind beeindruckend; die Ionen weisen eine systematische Variation

und zugleich eine verständliche Vielfalt ihrer magnetischen Eigenschaften auf. Die chemischen Eigenschaften der dreiwertigen Ionen ähneln sich sehr stark, weil die äußersten Elektronenschalen bei allen eine  $5s^2 5p^6$  Konfiguration wie neutrales Xenon aufweisen. In Lanthan, dem letzten Element vor der Gruppe der seltenen Erden, ist die  $4f$ -Schale leer. Zer besitzt ein  $4f$ -Elektron; die Anzahl der  $4f$ -Elektronen nimmt in der Gruppe steig zu, bis wir bei Ytterbium  $4f^{13}$  haben und bei Lutetium mit  $4f^{14}$  die  $4f$ -Schale gefüllt ist. Die Radien der dreiwertigen Ionen nehmen langsam von 1,11 Å für Zer bis 0,94 Å für Ytterbium ab. Dies ist die bekannte "Lanthanidenkontraktion". Das unterschiedliche magnetische Verhalten der einzelnen Ionensorten ergibt sich aus der Anzahl der  $4f$ -Elektronen, die auf der sehr weit innen liegenden Schale mit dem Radius von ungefähr 0,3 Å zusammengedrängt sind. Selbst in den Metallen bleibt der  $4f$ -Ionenrumpf unversehrt und behält seine atomaren Eigenschaften: keine andere Gruppe von Elementen im Periodensystem ist so interessant.

Die bisherige Betrachtung des Paramagnetismus gilt für Atome mit einem  $(2J + 1)$ -fach entarteten Grundzustand, dessen Entartung durch ein Magnetfeld aufgehoben wird. Der Einfluß aller höherenergetischen Zustände des Systems ist vernachlässigt. Diese Annahmen scheinen für eine Reihe von Ionen der seltenen Erden erfüllt zu sein (Tabelle 1). Die Berechnung der Magnetonenzahlen erfolgte mit den  $g$ -Werten aus der Landeschen Formel (13) und mit der Termbezeichnung des Grundzustandes, die man aus der Hundschen Theorie der Spektraltermen erhält. Der Unterschied zwischen den experimentell ermittelten Magnetonenzahlen und den unter diesen Annahmen berechneten ist bei den  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Sm}^{3+}$ -Ionen recht ausgeprägt. Bei diesen Ionen ist es notwendig, auch höhere Zustände des  $L-S$  Multipletts zu berücksichtigen, weil die Abstände zwischen benachbarten Multiplettniveaus im Vergleich zu  $k_B T$  bei Zimmertemperatur nicht groß sind. Ein Multiplett ist eine Menge von verschiedenen  $J$ -Werten, die sich aus der Addition von festen  $L$  und  $S$  ergeben. Die Zustände des Multipletts zu einem gegebenen  $J$  sind durch die Spin-Bahn-Kopplung energetisch aufgespalten.

### Hundsche Regeln

Die Hundschen Regeln, angewendet auf Elektronen in ein und derselben Schale eines Atoms, besagen, daß sich die Elektronen auf die Orbitale so verteilen, daß der Grundzustand folgendermaßen charakterisiert ist:

1. Der Gesamtspin  $S$  besitzt den maximalen Wert, der durch das Pauli-Prinzip zugelassen ist.
2. Der Bahndrehimpuls  $L$  hat den Maximalwert, der mit dem obigen Wert von  $S$  konsistent ist.

**Tabelle 1** Effektive Magnetenzahlen  $p$  für dreiwertige Ionen der Lanthaniden. (Nahe bei Zimmertemperatur.)

Ion	Konfiguration	Grundterm	$p$ (berechnet) = $= g[J(J + 1)]^{1/2}$	$p$ (exp) (Näherung)
Ce <sup>3+</sup>	$4f^1 5s^2 p^6$	$^2F_{5/2}$	2, 54	2, 4
Pr <sup>3+</sup>	$4f^2 5s^2 p^6$	$^3H_4$	3, 58	3, 5
Nd <sup>3+</sup>	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$	3, 62	3, 5
Pm <sup>3+</sup>	$4f^4 5s^2 p^6$	$^5I_4$	2, 68	-
Sm <sup>3+</sup>	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$	0, 84	1, 5
Eu <sup>3+</sup>	$4f^6 5s^2 p^6$	$^7F_0$	0	3, 4
Gd <sup>3+</sup>	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$	7, 94	8, 0
Tb <sup>3+</sup>	$4f^8 5s^2 p^6$	$^7F_6$	9, 72	9, 5
Dy <sup>3+</sup>	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$	10, 63	10, 6
Ho <sup>3+</sup>	$4f^{10} 5s^2 p^6$	$^5I_8$	10, 60	10, 4
Er <sup>3+</sup>	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$	9, 59	9, 5
Tm <sup>3+</sup>	$4f^{12} 5s^2 p^6$	$^3H_6$	7, 57	7, 3
Yb <sup>3+</sup>	$4f^{13} 5s^2 p^6$	$^2F_{7/2}$	4, 54	4, 5

3. Der Gesamtdrehimpuls  $J$  ist gleich  $|L - S|$ , wenn die Schale weniger als halbvoll ist, und gleich  $L + S$ , wenn sie mehr als halbvoll ist. Ist die Schale gerade halbgefüllt, so ergibt die Anwendung der ersten Regel  $L = 0$  und damit  $J = S$ .

Die erste Hundsche Regel ist eine Folge des Pauli-Prinzips und der Coulombabstößung zwischen den Elektronen. Das Pauli-Prinzip verhindert, daß zwei Elektronen mit dem gleichen Spin gleichzeitig am selben Ort sind. Elektronen mit parallelen Spins sind deshalb weiter voneinander entfernt als Elektronen mit entgegengesetzten Spins. Wegen der Coulombwechselwirkung ist die Energie von Elektronen mit parallelem Spin niedriger – die mittlere potentielle Energie ist für parallele Spins weniger positiv als für antiparallele. Ein gutes Beispiel ist das Mn<sup>2+</sup> Ion. Dieses Ion besitzt fünf 3d-Elektronen, die 3d-Schale ist also halb gefüllt. Die Spins dieser Elektronen können alle parallel sein, wenn sich jedes Elektron auf einem anderen Orbital befindet; es gibt nun genau fünf verschiedene Orbitale, die durch die Quantenzahlen  $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$  charakterisiert sind. Jede wird von einem Elektron besetzt. Wir erwarten  $S = \frac{5}{2}$ , und da  $\sum m_L = 0$  ist, ist der einzige mögliche Wert von  $L$  gleich Null, den man auch experimentell beobachtet.

Die zweite Hundsche Regel wird am besten durch Modellrechnungen bestätigt. Pauling und Wilson<sup>1</sup> z.B. haben Spektralsterme berechnet, die für eine  $p^2$  Konfiguration zu erwarten sind. Die dritte Hundsche Regel ist eine Fol-

<sup>1</sup> L. Pauling und E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*, McGraw-Hill, 1935, S. 239–246.

ge des Vorzeichens der Spin-Bahn-Wechselwirkung: die Energie eines einzelnen Elektrons ist am niedrigsten, wenn der Spin antiparallel zum Bahndrehimpuls steht. Wird die Schale mit Elektronen aufgefüllt, so werden die Paare  $m_L, m_S$  für niedrige Energie nacheinander besetzt; sobald die Schale mehr als zur Hälfte gefüllt ist, muß der Zustand der niedrigsten Energie wegen des Pauli-Prinzips den Spin parallel zum Bahndrehimpuls haben.

Zwei Beispiele für die Hundschen Regeln: das  $\text{Ce}^{3+}$  Ion hat ein einzelnes  $f$ -Elektron; für ein  $f$ -Elektron gilt  $l = 3$  und  $s = \frac{1}{2}$ . Da die  $f$ -Schale weniger als zur Hälfte gefüllt ist, hat  $J$  nach vorstehender Regel den Wert  $|L - S| = L - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ . Das  $\text{Pr}^{3+}$  Ion hat zwei  $f$ -Elektronen: eine der Regeln besagt, daß sich die Spins zu  $S = 1$  addieren. Beide  $f$ -Elektronen können nicht  $m_l = 3$  besetzen ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen, so daß sich als maximaler Wert von  $L$  nicht 6 sondern 5 ergibt. Der Wert von  $J$  ist dann  $|L - S| = 5 - 1 = 4$ .

### Ionen der Eisengruppe

Tabelle 2 zeigt, daß die experimentellen Magnetonzahlen für Salze der Eisengruppe im Periodensystem nur sehr schlecht mit (18) übereinstimmen. Eine gute Übereinstimmung besteht oft mit den Magnetonzahlen  $p = 2[S(S + 1)]^{\frac{1}{2}}$ , die berechnet werden als wäre überhaupt kein Bahndrehimpuls vorhanden. Man sagt der Bahndrehimpuls ist ausgelöscht.

**Tabelle 2** Effektive Magnetonzahlen für Ionen der Eisengruppe.

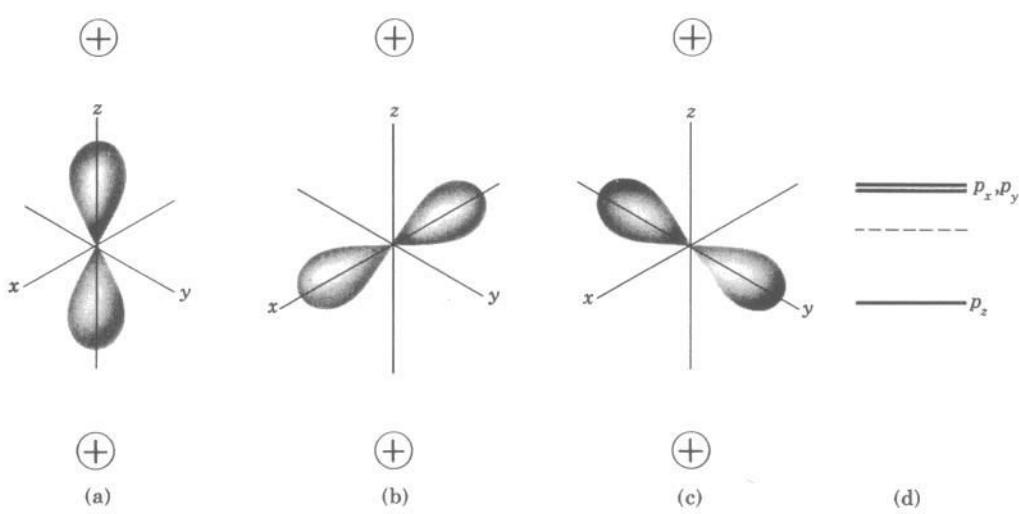
Ion	Konfiguration	Grundterm	$p$ (berechnet) = $= g[J(J + 1)]^{1/2}$	$p$ (berechnet) = $= 2[S(S + 1)]^{1/2}$	$p$ (exp) <sup>a</sup>
$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1, 55	1, 73	1, 8
$\text{V}^{3+}$	$3d^2$	${}^3F_2$	1, 63	2, 83	2, 8
$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$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

<sup>a</sup> Repräsentative Werte

### Kristallfeldaufspaltung

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Salze der seltenen Erden und der Eisengruppe liegt darin, daß in den seltenen Erden die für den Paramagnetismus verantwortliche  $4f$ -Schale tief innerhalb des Ions liegt,

unter der  $5s$ - und der  $5p$ -Schale, während in den Ionen der Eisengruppe die für den Paramagnetismus verantwortliche  $3d$ -Schale die äußerste Schale ist. Die  $3d$ -Schale spürt das stark inhomogene elektrische Feld, das von den Nachbarionen ausgeht. Dieses inhomogene elektrische Feld wird **kristallelektrisches Feld** oder kurz **Kristallfeld** genannt. Die Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen mit dem Kristallfeld ruft in erster Linie zwei Effekte hervor: einmal wird die Kopplung zwischen dem  $L$  und dem  $S$ -Vektor weitgehend aufgehoben, so daß die Zustände keine bestimmten  $J$ -Werte mehr besitzen, und zum anderen können die  $2L+1$  Unterniveaus, die zu einem gegebenen  $L$  gehören und die im freien Ion entartet sind, durch das Kristallfeld aufgespalten werden (Bild 6). Diese Aufspaltung vermindert den Beitrag der Bahnbewegung zum magnetischen Moment.



**Bild 6** Ein Atom mit Bahndrehimpuls  $L = 1$  befindet sich im einachsigen kristallelektrischen Feld zweier positiver Ionen auf der  $z$ -Achse. Im freien Atom besitzen die Zustände mit  $m_L = \pm 1,0$  gleiche Energie – sie sind entartet. Im Kristall hat das Atom eine geringere Energie, wenn die Elektronenwolke den positiven Ionen nahe ist [wie in (a)], als wenn sie sich [wie in (b) und (c)] in der Mitte zwischen beiden befindet. Die Wellenfunktionen, die zu dieser Ladungsverteilung führen, haben die Gestalt  $zf(r)$ ,  $xf(r)$  und  $yf(r)$ . Sie werden jeweils als  $p_z$ ,  $p_x$  und  $p_y$ -Bahn bezeichnet. In einem achsalsymmetrischen Feld, wie in dem eingezeichneten, sind die  $p_x$ - und  $p_y$ -Bahnen entartet. Die auf das freie Atom bezogenen Energieniveaus sind in (d) als gestrichelte Linien eingezeichnet. Weist das elektrische Feld keine Achsalsymmetrie auf, so haben alle drei Zustände verschiedene Energie.

### Auslöschung des Bahndrehimpulses

In einem auf einen festgehaltenen Kern hin gerichteten elektrischen Feld bleibt die Ebene einer klassischen Elektronenbahn im Raum feststehend, so daß die Komponenten des Bahndrehimpulses  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  konstant sind. In der Quantentheorie sind in einem Zentralfeld eine Komponente des Drehimpulses, die man normalerweise als  $L_z$  wählt, und das Quadrat des Ge-

samttdrehimpulses  $L^2$  Konstanten der Bewegung. In einem nicht-zentral-symmetrischen Feld bleibt die Ebene der Bewegung nicht fest; die Drehimpulskomponenten sind nicht mehr konstant und können sogar bei der Mittelung Null ergeben. In einem Kristall ist  $L_z$  keine Konstante der Bewegung mehr, obwohl in guter Näherung  $L^2$  weiterhin eine Konstante bleiben kann. Wenn der Mittelwert von  $L_z$  verschwindet, sagt man, der Bahndrehimpuls sei ausgelöscht. Das magnetische Moment eines Zustandes ist durch den Mittelwert des Operators für das magnetische Moment  $\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$  gegeben. In einem Magnetfeld parallel zur  $z$ -Achse ist der Beitrag der Bahnbewegung zum magnetischen Moment proportional dem quantentheoretischen Erwartungswert von  $L_z$ ; das magnetische Moment wird ausgelöscht, wenn der mechanische Drehimpuls  $L_z$  ausgelöscht wird.

Führt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung als zusätzliche Störung des Systems ein, so kann der Spin einen Teil des Bahndrehimpulses mit sich wegführen. Wenn das Vorzeichen der Wechselwirkung eine parallele Einstellung von Spin und magnetischem Bahnmoment begünstigt, wird das gesamte magnetische Moment größer als für den Spin alleine und der  $g$ -Faktor größer als 2. Die experimentellen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den bekannten Änderungen des Vorzeichens der Spin-Bahn-Wechselwirkung:  $g > 2$ , wenn die  $3d$ -Schale mehr als zur Hälfte gefüllt ist,  $g = 2$ , wenn die Schale halb voll ist,  $g < 2$ , wenn sie weniger als halb voll ist.

Wir betrachten ein einzelnes Elektron mit einer Bahnquantenzahl  $L = 1$ , das sich um den Kern bewegt, das ganze findet in einem inhomogenen kristallinen magnetischen Feld statt. Wir vernachlässigen den Elektronenspin.

In einem Kristall mit orthorhombischer Symmetrie werden die Ladungen der Nachbarionen um den Kern ein elektrostatisches Potential der Form

$$(24) \quad e\varphi = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2 ,$$

erzeugen, wobei  $A$  und  $B$  Konstante sind. Dieser Ausdruck ist ein Polynom niedrigsten Grades in  $x, y, z$ , das eine Lösung der Laplace-Gleichung  $\nabla^2\varphi = 0$  darstellt und mit der Symmetrie des Kristalls vereinbar ist. Im freien Raum ist der Grundzustand dreifach entartet, mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_L = 1, 0, -1$ . In einem Magnetfeld sind diese Zustände proportional zum Feld  $B$  aufgespalten, und diese feldproportionale Aufspaltung ist für die normale paramagnetische Suszeptibilität des Ions verantwortlich. Im Kristall kann das anders sein. Wir benutzen drei Wellenfunktionen, die mit dem ungestörten Grundzustand des Ions verbunden sind

$$(25) \quad U_x = xf(r) ; \quad U_y = yf(r) ; \quad U_z = zf(r) .$$

Diese Wellenfunktionen sind orthogonal, und wir nehmen an, daß sie normiert sind.

Es kann gezeigt werden, daß jedes der drei  $U$  die Eigenschaft

$$(26) \quad \mathcal{L}^2 U_i = L(L + 1)U_i = 2U_i ,$$

hat, wobei  $\mathcal{L}^2$  der Operator für das Quadrat des Bahndrehimpulses in Einheiten von  $\hbar$  ist. Das Ergebnis (26) bestätigt, daß die gewählten Wellenfunktionen tatsächlich  $p$ -Funktionen sind, mit  $L = 1$ .

Wir beobachten nun, daß die  $U$ 's bezüglich der Störung diagonal sind, da aus Symmetriegründen die nichtdiagonalen Elemente verschwinden:

$$(27) \quad \langle U_x | e\varphi | U_y \rangle = \langle U_x | e\varphi | U_z \rangle = \langle U_y | e\varphi | U_z \rangle = 0 .$$

Betrachten wir z. B.

$$(28) \quad \langle U_x | e\varphi | U_y \rangle = \int xy|f(r)|^2\{Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2\} dx dy dz .$$

Der Integrand ist eine ungerade Funktion von  $x$  (und auch von  $y$ ), und deshalb muß das Integral Null sein. Die Energiezustände sind dann durch die diagonalen Matrixelemente gegeben:

$$(29) \quad \begin{aligned} \langle U_x | e\varphi | U_x \rangle &= \int |f(r)|^2\{Ax^4 + By^2x^2 - (A + B)z^2x^2\} dx dy dz \\ &= A(I_1 - I_2) , \end{aligned}$$

wobei

$$I_1 = \int |f(r)|^2x^4 dx dy dz ; \quad I_2 = \int |f(r)|^2x^2y^2 dx dy dz .$$

Zusätzlich gilt:

$$\langle U_y | e\varphi | U_y \rangle = B(I_1 - I_2) ; \quad \langle U_z | e\varphi | U_z \rangle = -(A + B)(I_1 - I_2) .$$

Die drei Eigenzustände im Kristallfeld sind  $p$ -Funktionen, wobei ihre Winkelabschattungen längs der  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -Richtungen verlaufen.

Das Bahnmoment jeder der drei Zustände ist Null, weil

$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0 .$$

Dieser Effekt heißt "Auslöschen". Der Zustand hat noch einen bestimmten Gesamtdrehimpuls, da  $\mathcal{L}^2$  diagonal ist und  $L = 1$  ergibt, aber die räumlichen Komponenten des Drehimpulses sind keine Konstanten der Bewegung, und ihr zeitlicher Mittelwert ist in erster Näherung Null. Deshalb verschwinden in derselben Näherung auch die Komponenten des magnetischen Bahnmoments. Das Kristallfeld bewirkt im Auslöschprozeß, daß die ursprünglich entarteten Zustände in nichtmagnetische Zustände aufgespalten werden, die durch Energien  $\gg \mu H$  getrennt sind, so daß das Magnetfeld im Vergleich zum Kristallfeld eine kleine Störung ist.

An einem Gitterplatz kubischer Symmetrie gibt es im Potential keinen Term der Form (24), d. h. keinen Term, der quadratisch in den Elektronenkoordinaten ist. Nun wird der Grundzustand eines Ions mit einem  $p$ -Elektron (oder mit einem Loch in einer  $p$ -Schale) dreifach entartet sein. Die Energie des Ions wird jedoch verringert, wenn sich das Ion bezüglich der Um-

gebung verschiebt, wobei es ein nichtkubisches Potential wie in (24) bildet. Solch eine spontane Verschiebung ist als **Jahn-Teller-Effekt** bekannt, er ist oft groß und bedeutsam, besonders bei den  $Mn^{3+}$ - und  $Cu^{2+}$ -Ionen<sup>2</sup> und bei Löchern in Alkali- und Silberhalogeniden.

### Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor

Es ist zweckmäßig anzunehmen, daß die Kristallfeldkonstanten  $A$  und  $B$  so gestaltet sind, daß  $U_x = xf(r)$  die Wellenfunktion des Grundzustandes des Atoms im Kristall ist. Für einen Spin  $S = \frac{1}{2}$  gibt es zwei mögliche Spinzustände  $S_z = \pm \frac{1}{2}$ , die durch die Spinfunktion  $\alpha$  und  $\beta$  dargestellt werden. Diese sind bei Abwesenheit eines Magnetfeldes in nullter Näherung entartet. Das Problem besteht darin, die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  in Betracht zu ziehen.

Wenn die Funktion des Grundzustandes in nullter Näherung  $\psi_0 = U_x\alpha = xf(r)\alpha$  ist, dann haben wir in erster Näherung bei Berücksichtigung der  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ -Wechselwirkung durch die übliche Störungstheorie

$$(30) \quad \psi = [U_x - i(\lambda/2\Delta_1)U_y]\alpha - i(\lambda/2\Delta_2)U_z\beta ,$$

$\Delta_1$  ist die Energiedifferenz zwischen dem  $U_x$ - und dem  $U_y$ -Zustand und  $\Delta_2$  ist die Differenz zwischen dem  $U_x$ - und dem  $U_z$ -Zustand. Der Term in  $U_z\beta$  hat tatsächlich nur einen Effekt zweiter Ordnung auf das Ergebnis und kann weggelassen werden. Der Erwartungswert für den Bahndrehimpuls ist in erster Ordnung direkt durch

$$\langle \psi | L_z | \psi \rangle = -\lambda/\Delta_1$$

gegeben, und das magnetische Moment des Zustandes in  $z$ -Richtung gemessen ist

$$\mu_B \langle \psi | L_z + 2S_z | \psi \rangle = [-(\lambda/\Delta_1) + 1]\mu_B .$$

Da der Abstand zwischen den Niveaus  $S_z = \pm \frac{1}{2}$  in einem Magnetfeld  $H$

$$\Delta E = g\mu_B H = 2[1 - (\lambda/\Delta_1)]\mu_B H$$

ist, beträgt der  $g$ -Wert oder der spektroskopische Aufspaltungsfaktor (12) in  $z$ -Richtung

$$(31) \quad g = 2[1 - (\lambda/\Delta_1)] .$$

---

<sup>2</sup> Siehe L. Orgel, Introduction to transition metal chemistry, 2. Aufl. Wiley, 1966, ausführliche Literaturhinweise werden von M. D. Sturge, Phys. Rev. 140, A880 (1965) gegeben.

## Van Vleck'scher temperaturunabhängiger Paramagnetismus

Wir betrachten ein Atom- oder Molekülsystem, das im Grundzustand keine magnetischen Momente besitzt, womit wir meinen, daß das diagonale Matrixelement des magnetischen Moment-Operators  $\mu_z$  Null ist.

Nehmen wir an, daß es ein nichtdiagonales Matrixelement  $\langle s|\mu_z|0\rangle$  des magnetischen Moment-Operators gibt, das den Grundzustand 0 mit dem angeregten Zustand  $s$ , der um die Energie  $\Delta = E_s - E_0$  höher als der Grundzustand liegt, verbindet. Dann wird die Wellenfunktion des Grundzustandes in einem schwachen Feld ( $\mu_z B \ll \Delta$ ) durch die übliche Störungstheorie

$$(32) \quad \psi'_0 = \psi_0 + (B/\Delta)\langle s|\mu_z|0\rangle\psi_s$$

und die Wellenfunktion des angeregten Zustandes wird

$$(33) \quad \psi'_s = \psi_s - (B/\Delta)\langle 0|\mu_z|s\rangle\psi_0 .$$

Der gestörte Grundzustand hat jetzt ein Moment

$$(34) \quad \langle 0'|\mu_z|0'\rangle \cong 2B|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2/\Delta ,$$

und der obere (angeregte) Zustand hat ein Moment

$$(35) \quad \langle s'|\mu_z|s'\rangle \cong -2B|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2/\Delta .$$

Es sind zwei interessante Fälle zu betrachten:

Fall a)  $\Delta \ll k_B T$  : Der Überschuß in der Besetzung des Grundzustandes gegenüber dem angeregten Zustand ist ungefähr gleich  $N\Delta/2k_B T$ , so daß die resultierende Magnetisierung

$$(36) \quad M = \frac{2B|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta} \cdot \frac{N\Delta}{2k_B T}$$

ist. Das ergibt für die Suszeptibilität

$$(37) \quad \chi = N|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2/k_B T .$$

$N$  ist hierbei die Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen. Dieser Beitrag hat die übliche Curie'sche Form, obwohl der Mechanismus der Magnetisierung hier durch die Polarisation der Zustände des Systems gegeben ist, dagegen ist der Mechanismus der Magnetisierung bei freien Spins die Umverteilung der Ionen auf die Spinzustände. Wir beachten, daß die Aufspaltung  $\Delta$  nicht in (37) eingeht.

Fall b)  $\Delta \gg k_B T$  : Hier ist fast nur der Grundzustand besetzt, so daß

$$(38) \quad M = \frac{2NB|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta} .$$

Die Suszeptibilität ist unabhängig von der Temperatur

$$(39) \quad \chi = \frac{2N|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta}$$

Diese Art von Magnetismus ist als Van Vleck'scher Paramagnetismus bekannt.

## Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung

Die erste Methode, mit der es möglich war, Temperaturen weit unter 1 K zu erreichen, war die adiabatische Entmagnetisierung<sup>3</sup>. Mit ihrer Hilfe wurden Temperaturen von  $10^{-3}$  K und darunter erreicht. Sie beruht auf der Tatsache, daß sich die Entropie eines Systems magnetischer Momente bei festgehaltener Temperatur erniedrigt, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung in einem System: je größer die Unordnung, desto höher die Entropie. Im Magnetfeld erfahren die Momente eine teilweise Ausrichtung (teilweise Ordnung), so daß durch das Feld die Entropie erniedrigt wird. Auch bei einer Temperaturniedrigung nimmt die Entropie ab, da sich dann mehr Momente ausrichten.

Wenn das Magnetfeld entfernt werden kann, ohne daß sich dabei die Entropie des Spinsystems ändert, entspricht die Ordnung des Spinsystems einer tieferen Temperatur als derselbe Ordnungsgrad bei Anwesenheit des Feldes. Bei adiabatischer Entmagnetisierung der Probe kann die in das Spinsystem fließende Entropie nur aus dem System der Gitterschwingungen stammen (Bild 7). In dem interessierenden Temperaturbereich ist die Entropie der Gitterschwingungen gewöhnlich zu vernachlässigen. Die Entropie des Spinsystems wird daher im wesentlichen während der adiabatischen Entmagnetisierung der Probe konstant bleiben. Die magnetische Kühlung ist kein zyklischer, sondern ein einmaliger Prozeß.

Als erstes brauchen wir einen Ausdruck für die Spinentropie eines Systems aus  $N$  Ionen, die alle den Spin  $S$  besitzen, für eine Temperatur, die so hoch ist, daß das Spinsystem völlig ungeordnet ist.  $T$  soll also wesentlich höher sein als eine Temperatur  $\Delta$ , die einer Wechselwirkungsenergie entspricht ( $E_{int} = k_B\Delta$ ), die zu einer bevorzugten Spineinstellung führt. Einige solcher Wechselwirkungen werden im Kapitel 16 diskutiert. Die Definition der Entropie  $\sigma$  eines Systems mit  $G$  möglichen Zuständen lautet  $\sigma = k_B \ln G$ .

<sup>3</sup> P. Debye, Ann. Physik 81, 1154 (1926), und W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc. 49, 1864 (1927), schlugen diese Methode unabhängig voneinander vor. Für viele Anwendungsfälle wurde diese Methode durch den kontinuierlich arbeitenden  $\text{He}^3$ - $\text{He}^4$ -Entmischungskryostaten verdrängt. Die in flüssigem  $\text{He}^4$  gelösten  $\text{He}^3$ -Atome spielen hierbei die Rolle von Atomen in einem Gas. Durch „Verdampfen“ des  $\text{He}^3$  kühlte sich die Flüssigkeit ab.