

# Paramagnetizam elektrona

---

**Pupić Vurilj, Mia**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:785679>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

# **PARAMAGNETIZAM ELEKTRONA**

Mia Pupić Vurilj

Split, Rujan 2020.

## Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno – matematički fakultet  
Odjel za fiziku  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split,  
Hrvatska

Završni rad

### Paramagnetizam elektrona

Mia Pupiće Vurilj

Sveučilišni preddiplomski studij Fizika

#### Sažetak:

Djelovanje vanjskog magnetskog polja na slobodne naboje paramagnetskih materijala, usmjerava njihove magnetske momente paralelno s tim magnetskim poljem. Ovaj rad koristi klasični i kvantnomehanički pristup paramagnetizmu vezanih elektrona, pokazujući da paramagnetska susceptibilnost materijala ovisi o temperaturi, skladno Curiejevom zakonu. Paramagnetizam slobodnih elektrona, tzv. Paulijev paramagnetizam, opisan je pomoću Fermijeve statistike za dva različita slučaja: na temperaturi apsolutne nule i pri niskim temperaturama. Osim susceptibilnošću, ovaj rad bavi se i teorijom kristalnih polja karakterističnom za paramagnetske ione, te pomoću nje opisuje gašenje orbitalnog kutnog momenta. Kao primjere uporabe magnetskih svojstava materijala navodi hlađenje adijabatskom demagnetizacijom i primjene magnetske rezonancije.

- Ključne riječi:** paramagnetizam, susceptibilnost, Paulijev paramagnetizam, Curiejev zakon, magnetska rezonancija, Van Vleckov paramagnetizam
- Rad sadrži:** 31 stranica, 11 slika, 12 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku
- Mentor:** izv. prof. dr. sc. Željana Bonačić Lošić
- Ocjenjivači:** izv. prof. dr. sc. Željana Bonačić Lošić  
doc. dr. sc. Petar Stipanović  
mag. phys. Viktor Cikojević
- Rad prihvaćen:** 24.9.2020.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

## Basic documentation card

University of Split  
Faculty of Science  
Department of Physics  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Bachelor thesis

### Electron paramagnetism

Mia Pupić Vurilj

University undergraduate study programme Physics

#### Abstract:

External magnetic field acts on the free charges of paramagnetic materials by aligning their magnetic moments with itself. This paper explores both classical and quantum mechanics' approach to paramagnetism of bound electrons showing that paramagnetic susceptibility of materials is dependent on temperature, as per Curie's law. Paramagnetism of free electrons, so called Pauli paramagnetism, is described here by Fermi statistics for two cases: for the temperature of absolute zero and at low temperatures. This paper also deals with the crystal field theory for paramagnetic ions and uses it to describe quenching of orbital moment. Cooling by adiabatic demagnetisation and uses of magnetic resonance are mentioned as practical applications of magnetic properties of matter.

**Keywords:** paramagnetism, susceptibility, Pauli paramagnetism, Curie law, magnetic resonance, Van Vleck paramagnetism

**Thesis consists of:** 31 pages, 11 figures, 12 reference. Original language: Croatian

**Supervisor:** Asoc. Prof. Dr. Željana Bonačić Lošić

**Reviewers:** Asoc. Prof. Dr. Željana Bonačić Lošić  
Assist. Prof. Dr. Petar Stipanović  
MSc. Phys. Viktor Cikojević

**Thesis accepted:** 24.9.2020.

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.



## Sadržaj

Uvod .....	1
1. Osnovno o magnetizaciji .....	2
2. Paramagnetizam vezanih elektrona .....	4
2.1. Klasični pristup.....	4
2.2. Kvantnomehanički pristup.....	7
2.3. Hundova pravila .....	11
2.4. Paramagnetski ioni i teorija polja kristala .....	12
2.4.1. Ioni rijetkih zemnih elemenata .....	12
2.4.2. Teorija polja kristala.....	13
2.5. Gašenje orbitalnog kutnog momenta.....	14
2.6. Van-Vleckov paramagnetizam .....	17
2.7. Hlađenje adijabatskom demagnetizacijom .....	19
3. Paramagnetizam gotovo slobodnih elektrona.....	22
3.1. Paulijev paramagnetizam.....	22
3.1.1. $T = 0K$ .....	23
3.1.2. $T > 0K$ .....	26
4. Magnetska rezonancija .....	27
4.1. Istraživanje promjene oblika proteina pomoću ESR-a .....	27
4.2. Prostorno oslikavanje magnetskom rezonancijom .....	28
Zaključak .....	30
Literatura .....	31

# Uvod

Magnetske pojave zapanjuju čovječanstvo još od davnina. Legenda kaže da je još prije 4000 godina stari pastir Magnes otkrio magnet dok je vodio svoje stado na području sjeverne Grčke kad su mu se odjednom čavli iz cipela i metalni vrh štapa čvrsto zalijepili za veliku crnu stijenu. Njegovo ime, Magnes, ili pak ime područja Magnezija, naknadno je nadahnula ime za takav tip stijene, imenujući je magnetit. Danas se zna da je prvi prirodni magnet bio magnetizirana stijena bogata magnetitom koji je po kemijskom sastavu željezni oksid,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Usprkos tome što je magnetizam poznat od davnina, znanstvenici su ga tek u 19. i 20. stoljeću počeli razumijevati. Svojstva magnetizma opisana su nizom zakona i otkrića, od kojih ćemo spomenuti samo one koji su vezani uz paramagnetizam.

Jedna od najbitnijih osoba za razvoj teorije magnetizma bio je Michael Faraday (1791. – 1867.), koji je, između ostalog, uveo pojmove magnetskog i električnog polja, te otkrio dijamagnetizam i paramagnetizam. Naime, 1845. godine otkrio je da vanjsko magnetsko polje slabo odbija dijamagnete, a paramagnete privlači. Za daljnji napredak razumijevanja dijamagnetizma i paramagnetizma zaslužan je Pierre Curie (1859. – 1906.) time što je utvrdio na koji način magnetska svojstva dijamagnetskih, paramagnetskih i feromagnetskih materijala ovise o temperaturi. Paul Langevin (1872. – 1946.) uspio je 1905. godine pokazati teorijski ono što su Curie i Faraday eksperimentalno.

Ovaj rad pokazat će da se paramagnetska susceptibilnost materijala za slučaj vezanih elektrona ponaša skladno Curiejevom zakonu, dok za slobodne elektrone ne. Opisat ćemo i važno svojstvo orbitalnog kutnog momenta, te dati primjere uporabe magnetskih svojstava materijala kao što su hlađenje adijabatskom demagnetizacijom i primjene magnetske rezonancije.

# 1. Osnovno o magnetizaciji

Osnovni pojam kojim opisujemo magnetska svojstva materijala je magnetizacija koju definiramo kao ukupni magnetski moment po jedinici volumena. Većina tvari u odsutnosti vanjskog magnetskog polja nema magnetizaciju, no kada je ono aktivno magnetski momenti atoma usmjeravaju se paralelno ili antiparalelno s vanjskim magnetskim poljem. U slabom vanjskom magnetskom polju,  $\vec{B}$ , magnetizacija,  $\vec{M}$  je proporcionalna s poljem [1]

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{B}, \quad (1)$$

gdje je  $\chi$  bezdimenzionalna konstanta proporcionalnosti zvana magnetska susceptibilnost i svojstvo je materijala. Materijali za koje vrijedi  $\chi < 0$ , dijamagnetski, ili  $\chi > 0$ , paramagnetski, ne pokazuju spontanu magnetizaciju, dok materijali koji imaju jako veliku  $\chi$  mogu imati magnetizaciju i bez prisutnosti vanjskog magnetskog polja  $\vec{B}$ . Potonji materijali mogu imati feromagnetska, antiferomagnetska ili ferimagnetska svojstva.

Magnetski moment slobodnog atoma ima tri izvora: spin, orbitalni kutni moment i promjena orbitalnog kutnog momenta zbog primjene vanjskog magnetskog polja. Spinski magnetni moment je stalan, odnosno postoji bez obzira na to je li prisutno vanjsko magnetsko polje, a magnetski moment uzrokovan orbitalnim kretanjama proporcionalan je vanjskom magnetskom polju te kažemo da je induciran. Promotrimo prvo elektronski, a zatim nukleonski doprinos ukupnom magnetskom momentu tvari.

Magnetski moment uzrokovan orbitalnim kutnim momentom elektrona jednak je [2]

$$\vec{\mu}_L = -\left(\frac{e g_L}{2m}\right) \vec{L}, \quad (2)$$

pri čemu je kutni moment kvantiziran veličinom  $\hbar$ . To znači da je magnetski moment kvantiziran u jedinicama Bohrovog magnetona  $\mu_B$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.923 \times 10^{-20} \text{ J/T}. \quad (3)$$

Magnetski moment uzrokovan spinom povezan je sa  $\vec{S}$  preko [2]

$$\vec{\mu}_S = -\left(\frac{e g_s}{2m}\right) \vec{S}, \quad (4)$$



gdje su  $g_L$  i  $g_s$  Landeov  $g$ -faktor koji je za orbitalni magnetski moment jednak 1, a za spinski 2.

Općenito onda za ukupni magnetski moment elektrona vrijedi [2]

$$\vec{\mu} = \left(-\frac{e g_L}{2m}\right) \vec{L} + \left(-\frac{e g_s}{2m}\right) \vec{S} = \left(-\frac{e}{2m}\right) (\vec{L} + 2\vec{S}) = \left(-\frac{e}{2m}\right) (\vec{J} + \vec{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{J} + \vec{S}). \quad (5)$$

Magnetski momenti nukleona nekoliko su redova veličine manji od elektronskog magnetskog momenta jer imaju veću nuklearnu masu. Stoga možemo zanemariti doprinos jezgre pri određivanju magnetskih svojstava tvari.

## 2. Paramagnetizam vezanih elektrona

Svojstvo paramagnetizma ne pronalazimo kod svih atoma kao što je to riječ s dijamagnetizmom. Paramagnetizam je prisutan kod atoma i molekula koji imaju neparan broj elektrona jer im tako spin ne može biti jednak nuli. Prisutan je pak i kod par spojeva s parnim brojem elektrona, kao što je molekularni kisik. Uočavamo ga i kod metala te slobodnih atoma i iona s djelomično popunjenom unutarnjom ljuskom, kao što su rijetki zemni elementi i prijelazni elementi. [3]

Paramagnetizam je tip magnetizma koji se očituje kod materijala čiji se elementarni magnetski momenti u prisutnosti vanjskog magnetskog polja usmjeravaju u smjeru tog polja. Važno je napomenuti da na to utječu termičke fluktuacije, remeteći usmjerenje momenata, tako da se njihovo poravnavanje smanjuje s porastom temperature. Potonje nam opisuje Curiejev zakon koji pokazuje ovisnost magnetske susceptibilnosti nekog paramagnetskog materijala o temperaturi ( $\chi \propto \frac{1}{T}$ ).

### 2.1. Klasični pristup

U ovom poglavlju bavit ćemo se klasičnim izvodom Curiejevog zakona koji je posljedica termičkih fluktuacija. Energija međudjelovanja magnetskog momenta  $\vec{\mu}_{\text{para}}$  i magnetskog polja  $\vec{B}$  je [4]

$$E = -\vec{\mu}_{\text{para}} \cdot \vec{B}. \quad (6)$$

S obzirom da je djelovanje magnetskog polja slabije od termičkih fluktuacija, stalni momenti mogu se termički pobuditi u stanje više energije. U takvom stanju  $\vec{\mu}_{\text{para}}$  nije u smjeru magnetskog polja  $\vec{B}$ , već je, klasično gledajući, pod nekim proizvoljnim kutom  $\vartheta$ .

$$\vec{\mu}_{\text{para}} \cdot \vec{B} = |\mu_{\text{para}}| B \cos \vartheta. \quad (7)$$

Energija međudjelovanja je onda

$$E = -|\mu_{\text{para}}| B \cos \vartheta. \quad (8)$$

Pod pretpostavkom da magnetski momenti ne međudjeluju vrijedi Boltzmannova statistika prilikom izračuna vjerojatnosti da se elektron zatekne u stanju energije  $E$ . U stanju termičke ravnoteže, funkcija Boltzmannove raspodjele je [5]

$$f(E) = \frac{1}{C e^{\frac{E}{k_B T}}}, \quad (9)$$

gdje je  $C$  konstanta normalizacije,  $k_B$  Boltzmannova konstanta, a  $T$  temperatura. Broj momenata koji leže između  $\vartheta$  i  $\vartheta + d\vartheta$  je

$$dN = C dA \exp\left(\frac{\mu_{\text{para}} B \cos \vartheta}{k_B T}\right), \quad (10)$$

gdje je  $dA = (2\pi r \sin \vartheta)(r d\vartheta) = 2\pi r^2 \sin \vartheta d\vartheta$  element površine između  $\vartheta$  i  $\vartheta + d\vartheta$ . Broj elementarnih magnetskih momenata po volumenu  $N$  dobijemo integracijom izraza (10) prilikom koje smo uveli supstituciju  $x = \frac{\mu_{\text{para}} B}{k_B T}$

$$N = 2r^2 \pi C \int_0^\pi e^{x \cos x} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (11)$$

Iz ovog izraza dobijemo da je konstanta normalizacije

$$C = \frac{N}{2r^2 \pi \int_0^\pi e^{x \cos x} \sin \vartheta d\vartheta}. \quad (12)$$

Definirajmo magnetizaciju kao

$$M = N \mu_{\text{para}}, \quad (13)$$

gdje je  $N$  broj magnetskih momenata po jediničnom volumenu. Odnosno, jer magnetski moment nije u smjeru magnetskog polja  $\vec{B}$ , već pod nekim proizvoljnim kutom  $\vartheta$ , ukupna magnetizacija je [6]

$$M = \int_0^N \mu_{\text{para}} \cos \vartheta dN. \quad (14)$$

Uvrstimo li (10) i (12) u (14) dobijemo magnetizaciju

$$M = \frac{N\mu_{\text{para}} \int_0^\pi e^{x\cos\theta} \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{x\cos\theta} \sin\theta d\theta}. \quad (15)$$

Uvedimo sada novu supstituciju  $y = \cos\theta$ , te imamo

$$M = N\mu_{\text{para}} \left( \frac{\int_1^{-1} e^{xy} y dy}{\int_1^{-1} e^{xy} dy} \right), \quad (16)$$

iz čega daljnjim integriranjem dobijemo [6]

$$M = N\mu_{\text{para}} \left( \text{ctgh}x - \frac{1}{x} \right). \quad (17)$$

Izraz u zagradama definiramo kao bezdimenzionalnu Langevinovu funkciju

$$L(x) = \text{ctgh}x - \frac{1}{x}. \quad (18)$$

Iz njenog grafa prikazanog na slici primjećujemo da je za mali  $x$  magnetizacija  $M$  linearno proporcionalna s vanjskim magnetskim poljem (Slika 2.1). U granici maloga  $x$  funkcija kotangens hiperbolni može se razviti u Taylorov red

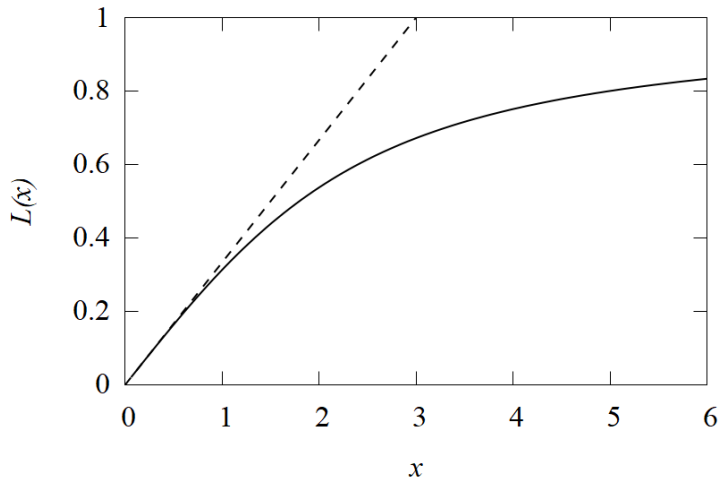
$$\text{ctgh}x = 1/x + x/3 - x^3/45 + \dots \quad (19)$$

tako da je

$$L(x) = x/3 - x^3/45 + \dots \quad (20)$$

odnosno, zadržimo li samo članove do linearnog člana dobijemo

$$L(x) \approx \frac{x}{3} = \frac{\mu_{\text{para}} B}{3k_B T}. \quad (21)$$



Slika 2.1 Langevinova funkcija.

$$L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}, \quad x = \frac{\mu_{\text{para}} B}{k_B T}$$

prikazana je punom linijom. Za mali  $x$  vrijedi  $L(x) \approx \frac{x}{3}$ , što je prikazano isprekidanom linijom.

Konačno, za magnetizaciju iz izraza (17), dobijemo

$$M = N \mu_{\text{para}} \frac{\mu_{\text{para}} B}{3 k_B T} = \frac{N \mu_{\text{para}}^2}{3 k_B T} B, \quad (22)$$

odnosno, u slučaju kada je  $\mu_{\text{para}} B \ll k_B T$ , za paramagnetsku susceptibilnost prema izrazu (1) vrijedi

$$\chi_{\text{para}} = \frac{N \mu_{\text{para}}^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (23)$$

Konstanta  $C$  naziva se Curiejeva konstanta, dok je jednačba (23) Curiejev zakon. Važno je napomenuti da je klasičnim pristupom veza  $\chi_{\text{para}}$  s temperaturom zapravo dana preko Langevinove funkcije  $L(x)$ , te se samo za mali  $x$ , tj kada je  $\mu_{\text{para}} B \ll k_B T$ , svede na Curiejev zakon. Pri malim temperaturama  $x$  postaje velik pa aproksimacija  $L(x) \approx \frac{x}{3}$  više ne vrijedi.

## 2.2. Kvantnomehanički pristup

U ovom poglavlju ćemo se nadovezati na prijašnje poglavlje; pokazat ćemo kvantnomehanički izvod Curiejevog zakona tako što ćemo magnetski moment promatrati kao kvantizirani operator.

Kvantnomehanički magnetski moment elektrona u smjeru vanjskog polja jednak je

$$\mu = m_j g \mu_B, \quad (24)$$

gdje je  $m_j$  azimutni kvantni broj ( $m_j = J, J - 1, \dots, -J$ ),  $g$  Landéov g-faktor, a  $\mu_B$  Bohrov magneton. Landéov g-faktor dobivamo iz Landéove jednadžbe [3]

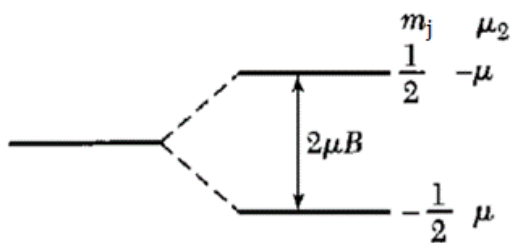
$$g = 1 + \frac{\vec{J}(\vec{J} + 1) + \vec{S}(\vec{S} + 1) - \vec{L}(\vec{L} + 1)}{2\vec{J}(\vec{J} + 1)}. \quad (25)$$

Kako je  $g_s = 2$ , magnetski moment  $\vec{\mu}$  nije usmjeren duž  $\vec{J}$  pa  $\vec{\mu}$  i  $\vec{J}$  ne mogu biti dijagonalizirani u isto vrijeme, te su operatori koji ne komutiraju. Upravo zbog toga u kvantnoj mehanici svojstva operatora kutnog momenta imaju bitnu ulogu kod magnetskih svojstava krutine.

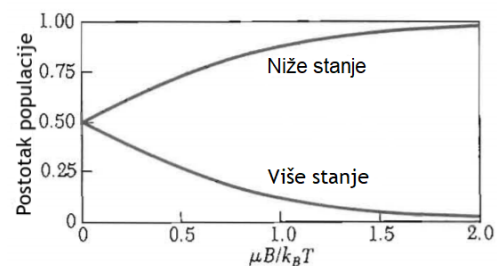
Iz jednadžbi (5), (6) i (24), ako je orbitalni moment jednak nuli, slijedi

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\left(-\frac{g_s \mu_B \vec{S}}{\hbar}\right) \vec{B} = m_j g_s \mu_B B. \quad (26)$$

Za jedan spin u magnetskom polju  $\vec{B}$  kojem je orbitalni moment jednak nuli i ima dvije energetske razine, vrijedi da je  $m_j = \pm \frac{1}{2}$ ,  $g_s = 2$ , tj. da energije stanja odgovaraju  $E = \pm \mu_B B$  (Slika 2.2). Za elektron, magnetski moment ima drugačiji predznak od spina  $\vec{S}$ ,  $\vec{\mu} = -\frac{g_s \mu_B \vec{S}}{\hbar}$ , pa magnetski moment višeg stanja iznosi  $-\mu$  (u smjeru magnetskog polja), a nižeg stanja  $\mu$ .



Slika 2.2 Sustav s dvije razine,  $m_j = \pm \frac{1}{2}$ . [3]



Slika 2.3 Prikaz zaposjednutosti stanja. [3]

Općenito, vjerojatnost da se čestica nađe u nekom stanju  $i$  jednak je omjeru broja čestica u stanju  $i$ ,  $N_i$ , i ukupnog broja čestica,  $N$ , u sustavu

$$p_i = \frac{N_i}{N}, \quad (27)$$

odnosno, prema Boltzmannovoj raspodjeli

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)}, \quad (28)$$

Vjerojatnost da se atom nađe u nižem stanju,  $N_1$ , s energijom  $E_1 = -\mu_B B$  tada je

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)}, \quad (29)$$

a vjerojatnost da se nađe u višem stanju,  $N_2$ , s energijom  $E_2 = \mu_B B$  je

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)}, \quad (30)$$

pri čemu ukupan broj atoma  $N = N_1 + N_2$  ostaje očuvan. Magnetski moment proporcionalan je razlici između dvaju krivulja zaposjednutosti stanja (Slika 2.3).

Sada je rezultatna magnetizacija za  $N$  atoma po jedinici volumena jednaka

$$\begin{aligned} M &= (N_1 - N_2)\mu = N\mu_B \cdot \frac{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \\ &= N\mu_B \operatorname{tgh}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (31)$$

Za  $\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1$  vrijedi aproksimacija  $\operatorname{tgh}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \cong \frac{\mu_B B}{k_B T}$  i dobijemo

$$M \cong N\mu_B \left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) = \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T}. \quad (32)$$

Općenito, atom s kvantnim brojem  $J$  u magnetskom polju ima  $2J + 1$  jednako udaljenih energetska stanja s energijama  $E = m_J g \mu_B B$ . Magnetizacija je tada jednaka [6]

$$M = N \frac{\sum_J m_J g \mu_B \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sum_J \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)}$$

$$= N g J \mu_B \left[ \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctgh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh}\left(\frac{x}{2J}\right) \right], \quad (33)$$

gdje je  $x = \frac{g J \mu_B B}{k_B T}$ , te je izraz u zagradama definiran kao

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctgh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh}\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (34)$$

i zove se Brillouinova funkcija. Primjećujemo da se Brillouinova funkcija za  $J = \infty$  svede na Langevinovu funkciju (18), a da se za  $J = \frac{1}{2}$  svede na jednadžbu (31).

Promotrimo sada posebni slučaj kada vrijedi  $x \ll 1$ , tada vrijedi izraz (19) te je susceptibilnost, zadržavanjem prva dva člana razvoja kosinusa hiperbolnog, jednaka

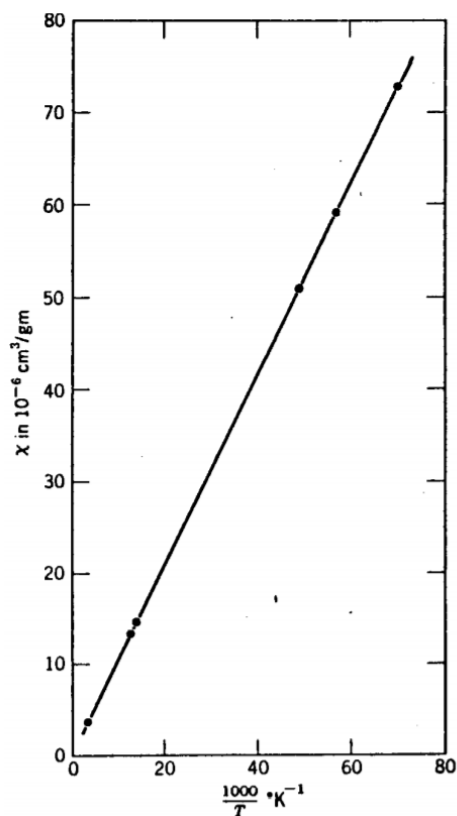
$$\chi = \frac{M}{B} \cong \frac{N J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (35)$$

gdje je  $p$  efektivni broj Bohrovih magnetona, definiran kao

$$p \equiv g [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (36)$$

Konstanta  $C$  iz izraza (35) je Curiejeva konstanta, jednadžba (33) Curie-Brillouinov zakon, a jednadžba (35) Curiejev zakon. Paramagnetske soli jako su dobro opisane Curiejevim zakonom, što se jasno vidi iz slike (Slika 2.4).





Slika 2.4 Magnetska susceptibilnost  $\chi$  kao funkcija inverzne temperature  $1/T$  za  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u prahu. Ravna linija je Curiejev zakon, a točke su eksperimentalno dobiveni podaci. Jasno se ističe paramagnetska ovisnost susceptibilnosti sukladna Curiejevom zakonu. [2]

### 2.3. Hundova pravila

Hundova pravila koristimo kako bi odredili najnižu energetska razinu, te da bi odredili njene  $s$ ,  $l$  i  $j$  vrijednosti. Pravila glase [3]:

1. Energijski najpovoljnije stanje atoma je ono s maksimalnim mogućim spinom, kojeg dozvoljava Paulijev princip.
2. Energijski najpovoljnije stanje atoma je ono s maksimalnim mogućim kutnim momentom.

3. Ukupni kutni moment  $\vec{j}$  jednak je  $|\vec{L} - \vec{S}|$  ako je ljuska napunjena samo do pola, te  $|\vec{L} + \vec{S}|$  ako je ljuska napunjena više od pola. Kada je ljuska napunjena točno do pola, prvo pravilo daje  $\vec{L} = 0$ , pa je  $\vec{j} = \vec{S}$ .

Fizikalni razlog za prvo pravilo je princip isključenja, te Coulombovo odbijanje između elektrona. Da bi minimizirali Coulombovo međudjelovanje, pogodno je elektrone istog spina držati što udaljenijima. Ako dva elektrona dijele isti spin, po Paulijevom principu isključenja, ne mogu se nalaziti u istoj orbitali. Dobar primjer za objašnjenje ovog pravila je  $\text{Mn}^{2+}$  ion.  $\text{Mn}^{2+}$  ion ima pet elektrona u svojoj 3d ljusci, što znači da je ona točno do pola popunjena. Svi spinovi mogu biti paralelni ako svaki popuni jednu orbitalu, a dostupno je upravo pet različitih orbitala, karakteriziranih orbitalnim kvantnim brojevima  $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$ . To znači da će svaku orbitalu popuniti točno jedan spin te da je ukupni spin  $S = \frac{5}{2}$ .  $L = 0$  zato što je  $\sum m_L = 0$ . Drugo pravilo se nadovezuje na prvo. Fizikalni razlog za treće pravilo je spin-orbitalno vezanje koje mijenja predznak kod pola popunjene ljuske.

## 2.4. Paramagnetski ioni i teorija polja kristala

### 2.4.1. Ioni rijetkih zemnih elemenata

Paramagnetski sustavi koji imaju važnu praktičnu primjenu su izolirani kristali koji sadrže malu koncentraciju paramagnetskih nečistoća. U praksi su te paramagnetske nečistoće često ioni rijetkih zemnih elemenata.

Promotrimo tablicu (Tablica 1) u kojoj su prikazane eksperimentalno dobivene vrijednosti za  $\mu_{\text{para}}$  rijetkih zemnih iona, gdje je  $p$  efektivni broj Bohrovih magnetona definiran izrazom (36).

Tablica 1 Efektivni broj Bohrovih magnetona za trovalentnu skupinu lantanoidnih iona. [2]

Ion	Konfiguracija	Osnovna razina	p(izračun)	p(eksp)
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2.54	2.4
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3.58	3.5
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3.62	3.5
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2.68	-
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0.84	1.5
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	3.4
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7.94	8.0
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9.72	9.5
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10.63	10.6
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10.60	10.4
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9.59	9.5
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7.57	7.3
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4.54	4.5

Primjećujemo da je tablica korisna za opis osnovnog stanja, ali da nam ne daje nam nikakve informacije o pobuđenim stanjima, što je posebno vidljivo kod Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup> iona, kod kojih se očituje znatni nesklad između eksperimentalnog i izračunatog  $p$ . Informacije o pobuđenim stanjima su znatno važne ljudima koji dizajniraju lasere. Naime, danas mnogi snažni *solid-state* laseri uključuju inverz populacije koji nastane između nekih pobuđenih stanja rijetkog zemnog iona, koji se nalazi u ionskom „materijalu domaćinu“ (eng. *host material*).

## 2.4.2. Teorija polja kristala

Prva pretpostavka teorije polja kristala jest da je riječ o ionskom kristalu. Svaki atom otpušta ili prima elektrone kako bi popunio ljusku ili kako bi mu elektronska konfiguracija bila stabilnija [2]. Nadalje, pretpostavljamo da je paramagnetski ion okružen točkastim nabojima. Potrebno je pronaći električni potencijal  $eV(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$  uzrokovan tim ionima i ligandima (atomi, molekule ili ioni koji su vezani na središnji atom kompleksnih spojeva), te ga pridodati u Hamiltonijan paramagnetskog iona. Teorija polja kristala najkorisnija je kada su paramagnetski ioni jako udaljeni.

Hamiltonijan paramagnetskog iona dan je kao [2]

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) - \frac{e^2 Z}{r_i} + e^2 \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^n eV(r_i, \vartheta_i, \varphi_i), \quad (37)$$

što možemo napisati kao

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ion}} + \mathcal{H}_{\text{s-o}} + \mathcal{H}_{\text{polje kristala}}, \quad (38)$$

gdje sumiramo po svim elektronima.

Postoje tri različita slučaja:

1. Jako polje kristala – Polje kristala je jako naspram međudjelovanja spina i orbite. Polje kristala raskida  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  sparivanje. Orbitalni kutni moment je ugašen.
2. Srednje jako polje kristala – Međudjelovanje spina i orbite je usporedivo s jakošću polja kristala. Polje kristala raskida  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  sparivanje, ali su  $l$  i  $s$  još uvijek valjani kvantni brojevi. Orbitalni kutni moment je djelomično ugašen.
3. Slabo polje kristala – Polje kristala je malo naspram međudjelovanja spina i orbite.  $j$  je valjani kvantni broj.

Polje kristala  $V(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$  je invarijantno pri svakoj simetrijskoj operaciji jer takva operacija strukturu kristala ostavlja invarijantnom. Potencijal kristalnog polja možemo pronaći zbrajajući potencijale točkastih naboja najbližih susjeda, te sljedećih najbližih susjeda, itd. Stoga, potencijal polja kristala nema sfernu simetriju, već simetriju kristalne rešetke.  $\vec{J}$  nije konstanta ako nemamo sfernu simetriju.

## 2.5. Gašenje orbitalnog kutnog momenta

U prijašnjem poglavlju pokazali smo da potencijal polja kristala nije sfernosimetričan, a kako degenerizacija orbitalnog kutnog momenta proizlazi iz sferne simetrije, zaključujemo da za simetriju kristalne rešetke imamo nedegenerirani kutni moment. Stoga, u neradikalnom polju komponente kutnog momenta nisu konstante i srednja vrijednost im može biti jednaka nuli, za što kažemo da je orbitalni kutni moment ugašen. U magnetskom polju usmjerenom duž osi  $z$  orbitalni doprinos magnetskom momentu proporcionalan je kvantnoj očekivanoj

vrijednosti od  $L_z$  pa ako je ta očekivana vrijednost jednaka nuli, orbitalni magnetski moment biti će ugašen.

Promotrimo jednostavan slučaj: ion s jednim elektronom u  $p$ -ljusci kojemu je orbitalni kvantni broj  $L = 1$  giba se oko jezgre te se nalazi u nehomogenom električnom polju kristala. Zanimarujemo spin elektrona. U kristalu ortorombne simetrije naboji na susjedne ione stvorit će elektrostatski potencijal  $\varphi$  oko jezgre. Potencijal ima oblik [3]

$$e\varphi = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2, \quad (39)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstante. Ovaj izraz rješenje je Laplaceove jednadžbe  $\nabla^2\varphi = 0$ . Nadalje, svojstvene funkcije energije osnovnog stanja u ovom slučaju su

$$U_x = xf(r); \quad U_y = yf(r); \quad U_z = zf(r). \quad (40)$$

Ortogonalne su i pretpostavljamo da su normalizirane. Za svaku  $U_i$  vrijedi

$$L^2U_i = L(L + 1)U_i = 2U_i. \quad (41)$$

gdje je  $L^2$  u jedinicama reducirane Planckove konstante  $\hbar$ . Jednakost (41) potvrđuje da izabrane svojstvene funkcije odgovaraju  $p$ -funkcijama s  $L = 1$ . Njihov shematski prikaz je na slici (Slika 2.5) pod (a), (b), (c). Primjećujemo da su  $U_i$  dijagonalne u slabom elektrostatskom potencijalu  $e\varphi$ , obzirom da su nedijagonalni elementi jednaki nuli.

$$\langle U_x | e\varphi | U_y \rangle = \langle U_x | e\varphi | U_z \rangle = \langle U_y | e\varphi | U_z \rangle = 0. \quad (42)$$

Pokažimo to za jedan od elemenata (postupak za ostale elemente je analogan):

$$\langle U_x | e\varphi | U_y \rangle = \int xy|f(r)|^2\{Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2\} dx dy dz. \quad (43)$$

Integrand je neparna funkcija od  $x$  i  $y$ , pa je stoga integral jednak nuli.

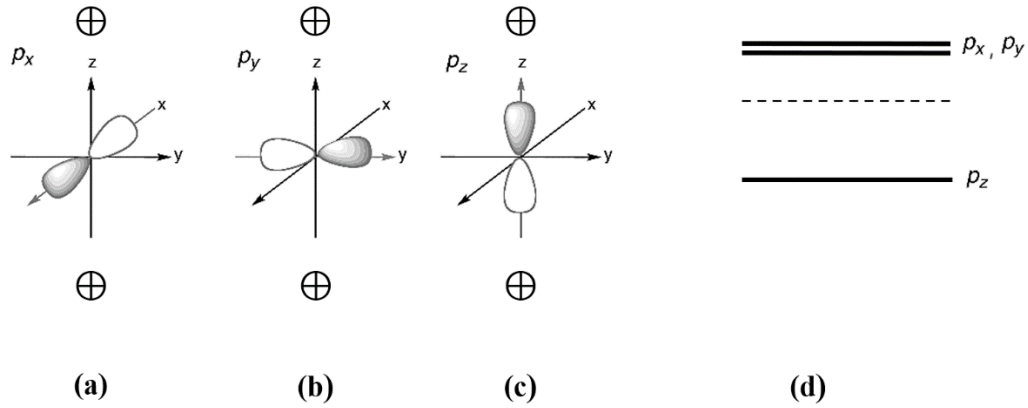
Energetske razine su dane dijagonalnim elementima i iznose [3]

$$\langle U_x | e\varphi | U_x \rangle = A(I_1 - I_2); \quad (44)$$

$$\langle U_y | e\varphi | U_y \rangle = B(I_1 - I_2);$$

$$\langle U_z | e\varphi | U_z \rangle = -(A + B)(I_1 - I_2),$$

gdje su  $I_1 = \int |f(r)|^2 x^4 dx dy dz$ ;  $I_2 = \int |f(r)|^2 x^2 y^2 dx dy dz$ . Riječ je o tri svojstvene vrijednosti energije u polju kristala, čiji je prikaz na slici (Slika 2.5) pod (d).



Slika 2.5 Shematski prikaz funkcija svojstvenih vrijednosti pod (a), (b) i (c), te svojstvenih vrijednosti energije za polje kristala koje djeluje duž jedne osi,  $z$ , za koje vrijedi  $L = 1$  pod (d). U kristalu atom ima manju energiju kada je bliži kationima (c), nego kad im je udaljen (a) i (b). U osno-simetričnom polju,  $p_x$  i  $p_y$  orbitale su degenerirane. Isprekidana crta pod (d) predstavlja svojstvene vrijednosti energije za slobodni atom; vidimo da su trostruko degenerirane. [3]

Komponenta orbitalnog kutnog momenta u  $z$ -osi izgleda kao [2]

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (45)$$

a budući da su svojstvene funkcije nedegenerirane, odnosno realne, prilikom izračuna  $\langle U_i | L_z | U_i \rangle$  imaginarna jedinica  $i$  neće se pokratiti, što implicira da je kutni moment imaginaran. Iz toga što je  $L_z$  opservabla, zaključujemo da mora biti realan pa su zato orbitalni kutni momenti svih stanja jednaki nuli

$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0. \quad (46)$$

Međutim, ukupni kutni moment različit je od nule jer je  $L^2$  dijagonaliziran i daje  $L = 1$ . Njegove prostorne komponente i komponente orbitalnog kutnog momenta nisu konstante gibanja pa im je vremensko usrednjenje jednako nuli.

Uloga polja kristala u procesu gašenja je razdvajanje degeneriranih stanja na nemagnetska stanja koja su razdvojena takvim energijama da je magnetsko polje samo mala perturbacija

u odnosu na polje kristala. Kada je orbitalni kutni moment ugašen, efektivni paramagnetski moment jednak je  $p \equiv g[s(s + 1)]^{1/2}$ , te možemo zanemariti  $\vec{L}$  prilikom računanja Landéovog  $g$ -faktora i ukupnog kutnog momenta  $\vec{j}$ . Dobar primjer za ovo su ioni prijelaznih metala iz željezne grupe; njihove vrijednosti  $p$  prikazane su u tablici (Tablica 2).

Tablica 2 Efektivni broj Bohrovih magnetona za ione iz grupe željeza. [2]

Ion	Konfiguracija	Osnovna razina	$p_{\text{izrač}} = g[J(J + 1)]^{1/2}$	$p_{\text{izrač}} = g[s(s + 1)]^{1/2}$	$p_{\text{eksp}}$
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1.55	1.73	1.8
V <sup>3+</sup>	$3d^2$	${}^3F_2$	1.63	2.83	2.8
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	0.77	3.87	3.8
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	$3d^4$	${}^5D_0$	0.00	4.90	4.9
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe <sup>2+</sup>	$3d^6$	${}^5D_4$	6.70	4.90	5.4
Co <sup>2+</sup>	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	6.63	3.87	4.8
Ni <sup>2+</sup>	$3d^8$	${}^3F_4$	5.59	2.83	3.2
Cu <sup>2+</sup>	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	3.55	1.73	1.9

## 2.6. Van-Vleckov paramagnetizam

Van-Vleckov paramagnetizam pojava je koja se javlja zbog male perturbacije u vanjskom magnetskom polju kada promatrani sustav atoma u osnovnom stanju nema magnetski moment, već je riječ o stanju spinskog singleta ( $S = 0$ ). Dakle, za razliku od paramagnetizma gdje su magnetski momenti atoma već postojani, Van Vleckov paramagnetizam je polarizacijske prirode. U takvom slučaju očekujemo da će paramagnetska susceptibilnost biti jednaka nuli, što ipak nije uvijek slučaj.

Razmotrimo sustav atoma čiji su dijagonalni elementi operatora magnetskog momenta  $\mu_z$  jednaki nuli. Pretpostavimo da neki nedijagonalni matrični element  $\langle s|\mu_z|0\rangle$  operatora magnetskog momenta povezuje osnovno stanje 0 sa pobuđenim stanjem  $s$  s energijom

$\Delta E = E_s - E_0$  iznad osnovnog stanja. Tada je, po standardnoj teoriji perturbacija, valna funkcija osnovnog stanja u slabom polju, tj. kada je  $\mu_z B \ll \Delta E$ , jednaka [3]

$$\psi'_0 = \psi_0 + (B/\Delta E)\langle s|\mu_z|0\rangle\psi_s, \quad (47)$$

gdje je  $\psi_0$  neperturbirana valna funkcija osnovnog stanja, a  $\psi_s$  neperturbirana valna funkcija pobuđenog stanja  $s$ . Slično, valna funkcija pobuđenog stanja u slabom polju je

$$\psi'_s = \psi_s - (B/\Delta E)\langle 0|\mu_z|s\rangle\psi_0. \quad (48)$$

Perturbirano osnovno stanje sada ima moment

$$\langle 0'|\mu_z|0'\rangle \cong 2(B/\Delta E)|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2, \quad (49)$$

dok pobuđeno stanje poprima moment

$$\langle s'|\mu_z|s'\rangle \cong -2(B/\Delta E)|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2. \quad (50)$$

Promotrimo dva posebna slučaja, jedan kada je  $\Delta E \ll k_B T$  i drugi kada je  $\Delta E \gg k_B T$ . Za prvi slučaj, osnovno stanje imat će višak atoma u odnosu na pobuđeno stanje od  $N\Delta E/2k_B T$ , tako da mu je magnetizacija [3]

$$M = \frac{2B|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta E} \cdot \frac{N\Delta E}{2k_B T} \quad (51)$$

što za susceptibilnost daje

$$\chi = N|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2/k_B T, \quad (52)$$

gdje je  $N$  broj molekula po jediničnom volumenu.

Primjećujemo da pri visokim temperaturama Van-Vleckov paramagnetizam ima oblik Curiejevog zakona, odnosno da je susceptibilnost obrnuto proporcionala s temperaturom. Primijetimo i da  $\Delta E$  ne ulazi u izraz za  $\chi$ .



Za drugi slučaj, kada je  $\Delta E \gg k_B T$ , većina atoma je u osnovnom stanju, pa su magnetizacija i susceptibilnosti [3]

$$M = \frac{2NB |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta E}, \quad (53)$$

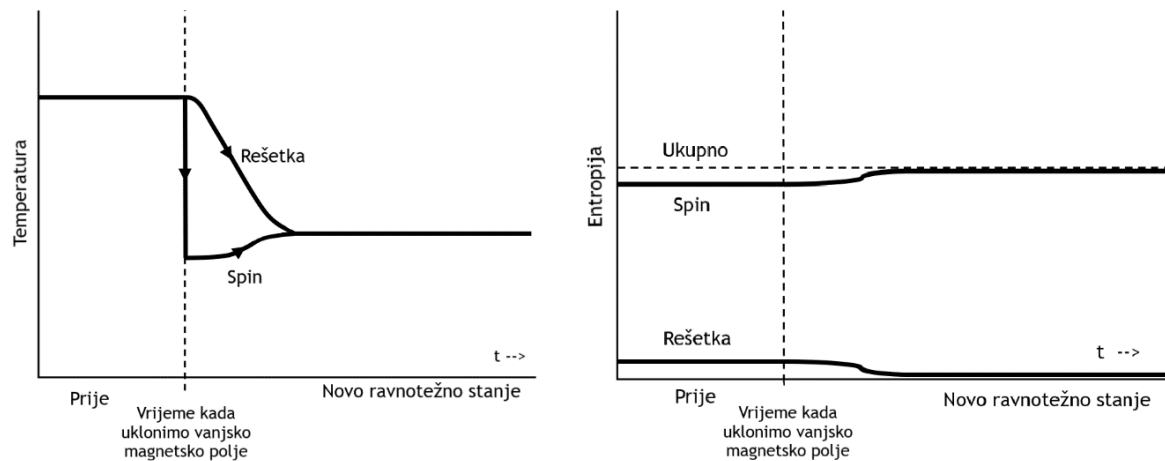
$$\chi = \frac{2N |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta E}. \quad (54)$$

Jasno je da je susceptibilnost za ovakav slučaj temperaturno neovisna. Ovakvo ponašanje magnetske susceptibilnosti Van-Vleck je objasnio kao uzrok nedostatka magnetskog momenta u osnovnom stanju atoma te pojave doprinosa susceptibilnosti jer se osnovno stanje može spariti s pobuđenima kroz Zeemanovu perturbaciju, ukoliko je razmak između stanja dovoljno malen.

## 2.7. Hlađenje adijabatskom demagnetizacijom

U ovom poglavlju ćemo objasniti kako se adijabatskom (izoentropijskom) demagnetizacijom postižu jako niske temperature, odnosno temperature ispod 1K. Proces se bazira na tome što se pri fiksnoj temperaturi entropija sustava magnetskih momenata smanji u prisutnosti vanjskog magnetskog polja.

Znamo već da je entropija mjera uređenosti sustava, odnosno da stanje veće entropije odgovara stanju veće uređenosti. Tako će se u magnetskom polju magnetski momenti barem djelomično usmjeriti kao vanjsko polje, što će povećati uređenost sustava, a time će se entropija smanjiti jer će uzorak efektivno izgubiti neke stupnjeve slobode. Uspijemo li sada ukloniti magnetsko polje bez da promijenimo entropiju, uređeni sustav bez prisutnosti vanjskog polja djelovat će hladnije od istog tog sustava u prisutnosti vanjskog polja. Kada uzorak demagnetiziramo pri konstantnoj entropiji, entropija može doći u sustav jedino iz sustava vibracija rešetke (eng. *system of lattice vibrations*). Međutim, pri niskim temperaturama, entropija vibracija rešetke je zanemarivo mala, pa se entropija spinskog sustava zapravo može smatrati konstantnom, što je prikazano na slici (Slika 2.6). [3]



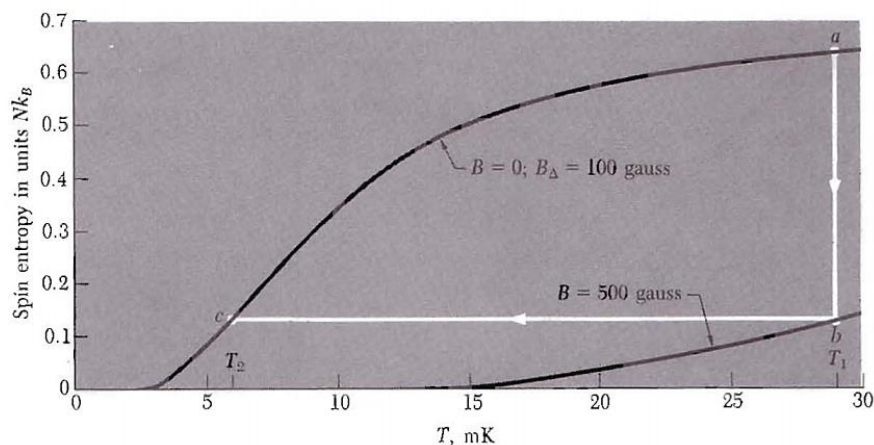
Slika 2.6 Shematski prikaz promjene temperature i entropije sustava. [3]

Objasnimo sada malo detaljnije zašto magnetsko polje smanjuje entropiju spina. Prvo moramo dati izraz za entropiju spina sustava  $N$  iona, od kojih svaki ima spin  $S$ , na dovoljno visokoj temperaturi da budu nasumično poredani. Odnosno, temperatura treba biti dovoljno visoka da poništi interakcije koje nastoje usmjeriti spinove u smjeru magnetskog polja. Definicija entropije za sustav s  $W$  dostupnih stanja je  $\sigma = k_B \ln W$ . Ako su sva stanja  $(2S+1)$  svakog iona skoro popunjena,  $W$  kao broj načina na koji možemo  $N$  spinova rasporediti u  $(2S+1)$  stanja jednak je  $(2S + 1)^N$ . Entropija spina je onda [3]

$$\sigma_S = k_B \ln(2S + 1)^N = Nk_B \ln(2S + 1). \quad (55)$$

Djelovanje vanjskog magnetskog polja smanji entropiju spina ako niže razine postanu zaposjednutije kada magnetsko polje razdvoji  $(2S+1)$  stanja energije.

Slika 2.7 nam prikazuje postupak hlađenja za koji smo ranije dali ideju. Vanjsko magnetsko polje počinje djelovati na uzorak u trenutku pri temperaturi  $T_1$ . Uzorak je tada u kontaktu s okolinom, pa je postupak magnetizacije duž  $ab$  izotermalan. Nakon toga uzorak termički izoliramo i isključimo magnetsko polje. Uzorak dalje prati izoentropijsku krivulju  $bc$  do  $T_2$ .



Slika 2.7 Koraci procesa hlađenja. Zbog jasnijeg prikaza,  $T_1$  i vanjsko polje  $B$  na grafu su manji nego što su u praksi. [3]

Pokažimo sada kolika je zapravo konačna temperatura koju dobijemo adijabatskom demagnetizacijom, te usporedimo elektronsku i nuklearnu demagnetizaciju. Naime, zaposjednutost magnetskih podrazina funkcija je  $\frac{\mu B}{k_B T}$ , odnosno samo od  $\frac{B}{T}$ . Entropija spina funkcija je distribucije zaposjednutosti pa je i ona funkcija od  $\frac{B}{T}$ . Konačna temperatura koju postignemo adijabatskom demagnetizacijom je [3]

$$T_2 = T_1 \left( \frac{B_\Delta}{B} \right), \quad (56)$$

gdje je  $B_\Delta$  efektivno unutarnje magnetsko polje,  $B$  početno vanjsko polje, a  $T_1$  početna temperatura.

S obzirom da su nuklearni magnetski momenti slabi, odnosno puno slabiji od elektronskih, s nuklearnim paramagnetom možemo postići 100 puta nižu temperaturu nego s elektronskim. Početna temperatura  $T_1$  u nuklearnom eksperimentu mora biti niža nego za elektronski eksperiment. Prvi ovakav eksperiment izvršen je za jezgru bakra (Cu); početna temperatura bila je oko 0.02 K, a najniža postignuta  $1.2 \times 10^{-6}$  K. Današnji rekord za najnižu postignutu temperaturu je 100pK; postignuta za 2 grama rodija.

### 3. Paramagnetizam gotovo slobodnih elektrona

U ovom poglavlju diskutirat ćemo paramagnetizam vodljivih elektrona. Oni su nam zanimljivi jer se magnetizacija vodljivih elektrona ne ponaša se u skladu s Curiejevim zakonom, već je uglavnom temperaturno neovisna. Naime, za vezane elektrone paramagnetska susceptibilnost, po Curiejevom zakonu ima oblik (35), a jer za slobodni elektron koji nema orbitalni kutni moment, već samo spinski, vrijedi  $j = s = 1/2$ ,  $g = 2$ , njegova susceptibilnost onda izgleda

$$\chi_{\text{sl. elektrona}} = \frac{N\mu_B^2}{k_B T}. \quad (57)$$

Iz toga se može zaključiti da slobodni elektroni uvelike doprinose susceptibilnosti kada snizimo temperaturu. Međutim, eksperimentalni podaci se kose s tim; oni pokazuju da je  $\chi_{\text{sl. elektrona}}$  mala i gotovo temperaturno neovisna [2]. Razlog tome je što se većina vodljivih elektrona u metalu ne može usmjeriti u smjeru vanjskog magnetskog polja kao što smo ranije naveli, već samo elektroni u rasponu  $k_B T$  s vrha Fermijeve raspodjele, jer je većina orbitala s paralelnim spinom već popunjena. To znači da samo  $\frac{T}{T_F}$  elektrona pridonose susceptibilnosti. U slučaju  $T = 0\text{K}$  vrijedi [3]

$$M \approx \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B. \quad (58)$$

što ćemo pokazati u sljedećem potpoglavlju tako što ćemo razmotriti Paulijevo rješenje ovog problema pomoću Fermijeve statistike.

#### 3.1. Paulijev paramagnetizam

Vodljivi elektroni unutar metala, koji pridonose magnetskom momentu, su delokalizirani. Pretpostavimo da elektroni ne međudjeluju pa im je gustoća stanja kao ona za model slobodnog elektronskog plina ( $\rho(E) \propto E^{1/2}$ ). Susceptibilnost vodljivih elektrona ima dva doprinosa [7]:

1. Paulijev paramagnetizam zbog spinskog magnetskog momenta u prisutnosti vanjskog magnetskog polja.

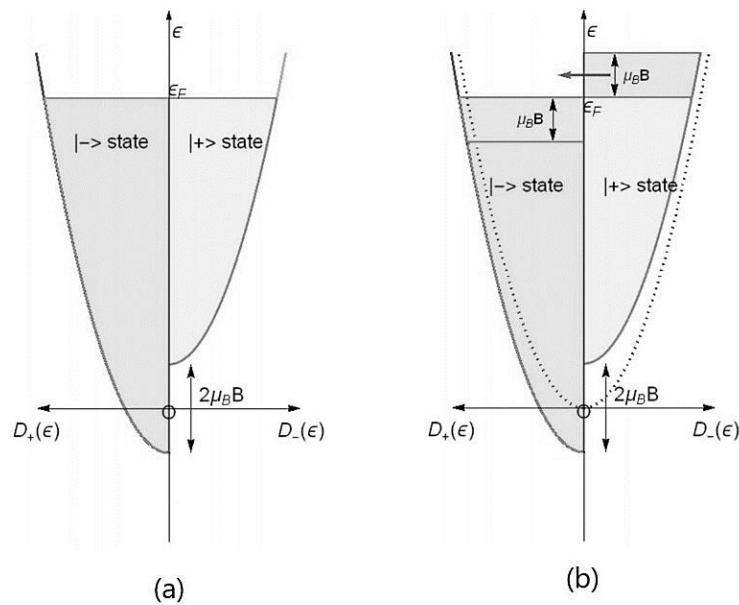
2. Landauov dijamagnetizam zbog orbitanog gibanja vodljivih elektrona.

Stoga je ukupna susceptibilnost jednaka [7]

$$\chi = \chi_P + \chi_L = \chi_P - \frac{1}{3}\chi_P = \frac{2}{3}\chi_P. \quad (59)$$

### 3.1.1. T = 0K

Promotrimo paramagnetizam vodljivih elektrona na temperaturi apsolutne nule. Budući da znamo izraz za spinski magnetski moment elektrona i izraz za Zeemanovu energiju u prisutnosti magnetskog polja (26), zaključujemo da se elektronima čiji je spin usmjeren u smjeru magnetskog polja energija povećava za  $\mu_B B$ , a elektronima sa suprotnim spinom smanji za isti iznos. Međutim, ukupna Fermijeva energija svih elektrona na  $T = 0K$  je jednaka pa gustoća stanja elektrona u magnetskom polju izgleda kao na slici (Slika 3.1 pod (a)). Na istoj slici pod (b) se vidi da se samo mali broj spinova koji su u blizini Fermijeve energije može preusmjeriti kada dovedemo magnetsko polje  $B$ .



Slika 3.1 Paulijev paramagnetizam na 0K. Iscrtana krivulja pod (b) predstavlja gustoću stanja kada je  $B = 0$ , a puna kada je  $B \neq 0$ .  $|-\rangle$  je stanje spina-dolje i spinskog magnetskog momenta koji je paralelan polju  $B$ .  $|+\rangle$  je stanje spina-gore i spinskog magnetskog momenta koji je antiparalelan polju  $B$ . [7]

Sada možemo početi sa izvodom tako što ćemo prvo izračunati srednji broj elektrona u spin-gore vrpce, a zatim u spin-dolje vrpce.

Energija elektrona u stanju **spina-gore** kada je magnetski moment antiparalelan vanjskom magnetskom polju  $B$  dana je s [7]

$$\varepsilon = \varepsilon_K + \mu_B B, \quad (60)$$

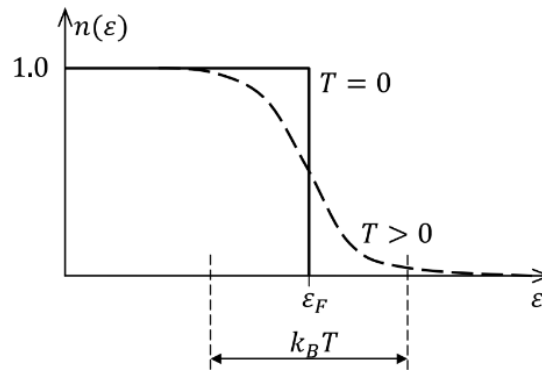
gdje je  $\varepsilon_K = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .

$N_-$ , gustoća elektrona koji imaju magnetski moment antiparalelan smjeru magnetskog polja, je

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{\infty} \rho(\varepsilon - \mu_B B) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (61)$$

gdje se faktor  $1/2$  uvodi kako bi dobili gustoću stanja samo za spin-gore, a  $f(\varepsilon)$  je Fermijeva funkcija (Slika 3.2) za koju pri  $T = 0\text{K}$  vrijedi [5]

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \quad (62)$$



Slika 3.2 Fermijeva raspodjela za  $T = 0\text{K}$ , prikazano punom linijom, i  $T > 0\text{K}$ , prikazano isprekidanom linijom. [8]

Energija elektrona u stanju **spina-dolje** kada je magnetski moment paralelan vanjskom magnetskom polju  $B$  dana je s [7]

$$\varepsilon = \varepsilon_K - \mu_B B, \quad (63)$$

$N_+$ , gustoća elektrona koji imaju magnetski moment paralelan smjeru magnetskog polja, je

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{\infty} \rho(\varepsilon + \mu_B B) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (64)$$

gdje se faktor 1/2 uvodi kao i u prijašnjem slučaju.

Budući da sada znamo kako izgledaju gustoće elektrona za dva iznosa spina, možemo izračunati magnetizaciju

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \frac{\mu_B}{2} \left[ \int_{-\mu_B B}^{\infty} \rho(\varepsilon + \mu_B B) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\mu_B B}^{\infty} \rho(\varepsilon - \mu_B B) f(\varepsilon) d\varepsilon \right]. \quad (65)$$

Pomoću supstitucija  $x = \varepsilon + \mu_B B$  i  $y = \varepsilon - \mu_B B$ , prelazimo na integral oblika

$$M = \frac{\mu_B}{2} \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon - \mu_B B) - f(\varepsilon + \mu_B B)] d\varepsilon, \quad (66)$$

gdje smo nakon supstitucije varijable preimenovali natrag u  $\varepsilon$ .

Riješimo sada integral (66) i dobijemo

$$\begin{aligned} M &= \mu_B^2 B \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) (-f'(\varepsilon)) d\varepsilon \\ &= \mu_B^2 B \rho(\varepsilon_F). \end{aligned} \quad (67)$$

koristeći  $f'(\varepsilon) = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ . Stoga je

$$\chi_p = \frac{M}{B} = \mu_B^2 \rho(\varepsilon_F). \quad (68)$$

Dalje koristeći gustoću stanja elektrona,  $\rho(\varepsilon_F)$ , za slobodne elektrone [7]

$$\rho(\varepsilon_F) = (3/2) \frac{N}{\varepsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}, \quad (69)$$

za paramagnetsku susceptibilnost slobodnog elektrona dobijemo

$$\chi_{sl.elektrona} = (3/2) \frac{N \mu_B^2}{k_B T_F}. \quad (70)$$

Primjetimo da (70) ne ovisi o temperaturi i da se slaže s pretpostavljenim izrazom (58).

### 3.1.2. $T > 0K$

Za niske temperature  $T \ll T_F$  različite od nule, Fermijeva raspodjela [5]

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}} \quad (71)$$

odstupa od raspodjele pri  $T = 0K$ , posebice u okolini  $\varepsilon_F$  u sloju debljine  $k_B T$ . Čestice koje imaju energiju reda veličine  $k_B T$  ispod Fermijeve energije se pobude na energije reda veličine  $k_B T$  iznad Fermijeve energije, što se jasno vidi na slici (Slika 3.2).

Vratimo se na jednadžbu (67), prema [7] rješenje integrala nakon primjene Sommerfeldova razvoja je

$$\int_0^\infty \rho(\varepsilon)(-f'(\varepsilon))d\varepsilon = \rho(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \rho(\varepsilon_F) \left[ \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \ln \rho(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}. \quad (72)$$

Onda je magnetizacija (66) pri  $T > 0$  jednaka

$$M = \mu_B^2 B \rho(\varepsilon_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \ln \rho(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right], \quad (73)$$

a Paulijeva susceptibilnost

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{M}{B} = \mu_B^2 \rho(\varepsilon_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \ln \rho(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right]. \quad (74)$$

Ovaj izraz uz gustoću stanja (69) i  $\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \ln \rho(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = -\frac{1}{2\varepsilon_F^2}$  za slobodni elektronski plin poprima oblik

$$\chi_{\text{sl.elektrona}} = \mu_B^2 \frac{3N}{2k_B T_F} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (75)$$

Vidimo da  $\chi_{\text{sl.elektrona}}$  pri niskim temperaturama zapravo ipak ovisi o  $T$ , ali ne skladno Curiejevom zakonu te da se u limesu  $T = 0K$  svede na izraz (70). U praksi je komplicirano izvršiti mjerenje Paulijeve susceptibilnosti zbog niza fizikalnih doprinosa koje je teško raspoznati. Najefektivnija metoda je usporedba spinske elektronske rezonantne susceptibilnosti sa susceptibilnošću nuklearne magnetske rezonancije.



## 4. Magnetska rezonancija

Magnetska rezonancija je pojava pri kojoj atomska jezgra ili elektron u magnetskome polju apsorbira i emitira elektromagnetsko zračenje rezonantne frekvencije. Riječ je o dvije metode: elektronska spinska rezonancija (ESR, ili elektronska paramagnetska rezonancija - EPR) za elektrone i nuklearna magnetska rezonancija (NMR) za jezgre. NMR-om se uglavnom snimaju jezgre vodika, koje lako pronalazimo u prirodi, što ovu metodu čini zgodnom. Međutim, NMR metoda je sporija i manje osjetljiva od ESR-a. S druge strane, većina biološki relevantnih molekula nema ESR signal jer su stabilne i ukupni spin im je jednak nuli.

Već je nam je poznato da je spin intrinzično kvantno svojstvo svih čestica, te da dovođenjem vanjskog magnetskog polja dolazi do cijepanja energetske razine (Slika 2.2). Objasnimo sada značenje rezonantne frekvencije. Naime, ako elektrone (spinove) izložimo zračenju rezonantne frekvencije, elektroni koji imaju spin-dolje apsorbirat će to zračenje i prijeći na višu energetske razine. Uvjet za rezonantnu apsorpciju zračenja je [9]

$$2\mu_B B = h\nu. \quad (76)$$

gdje je  $\nu$  frekvencija elektromagnetskog zračenja.

### 4.1. Istraživanje promjene oblika proteina pomoću ESR-a

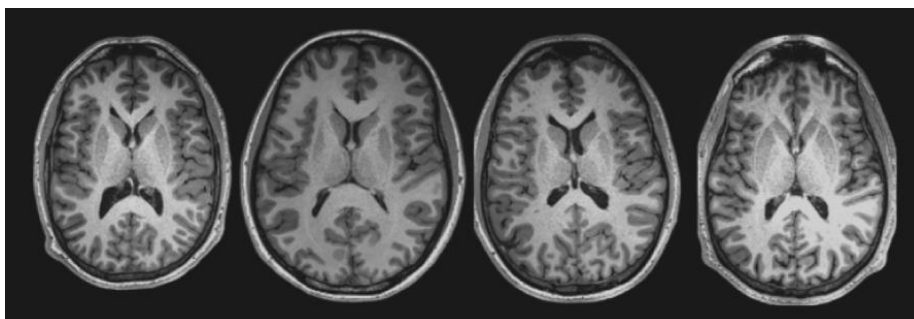
Oblik proteina uvelike utječe na njegovu funkciju pa se mnoga istraživanja bave upravo proučavanjem promjene oblika proteina. NMR se tako pokazao kao dobra metoda za određivanje strukture i oblika proteina u njegovom prirodnom okruženju, ali nije jako uspješan u dinamičkim procesima, kao ni u određivanju strukture proteina većih od 2000 atoma, što obuhvaća otprilike 30% proteina, uključujući i bitne proteine membrane stanica [9]. Zato se često koristi elektronska spinska rezonancija (ESR). ESR metoda pokazala se jako uspješnom u analiziranju promjene oblika proteina jer elektronski spinovi imaju bržu dinamiku i jači signal. Mijenjanjem fizikalnih i kemijskih osobina okoline proteina, mijenjamo mu oblik, odmatamo ga, te mu mijenjamo rotaciju u otopini i ESR spektar. Ovo je moguće pratiti pomoću ESR-a, što nam daje korisne informacije o procesu zamatanja i odmatanja proteina. Ipak, i ova metoda ima svojih nedostataka; većina molekula nema ESR

signal zato što su im svi elektronski spinovi sparni. Kao rješenje tog problema, primjenjuje se metoda označavanja točno definiranih mjesta na proteinu spinom (eng. *site directed spin labeling*). Na određene molekularne grupe u proteinu veže se mala molekula sa nesparenim spinom (tzv. spinski marker). Ako se više spinova veže na različitim mjestima na molekuli, spinovi međusobno reagiraju te nam to omogućava određivanje međusobne prostorne udaljenosti spinova [9]. Proučavanje interakcije spinova tako daje uvid u strukturu velikih proteina.

Mehanizam zamotavanja proteina (eng. *protein folding*), doduše, još uvijek nije sasvim jasan. Proteini koji nastaju kao lanac aminokiselina moraju se smotati u trodimenzionalnu strukturu kako bi ispunili svoju biološku funkciju. To znači da, ako proteinski lanac ima 100 aminokiselina, od kojih svaka može imati jedan od tri oblika, broj kombinacija motanja lanca iznosi  $3^{100} \approx 10^{48}$ . Teoretski, vrijeme da se protein zamota u specifični oblik trebao bi onda trajati mnogo dulje od starosti svemira. U stvarnosti vrijeme zamotavanja proteina je između 1/10 sekunde i 10-ak minuta [9] te nam zasad još uvijek nije u potpunosti jasno zašto.

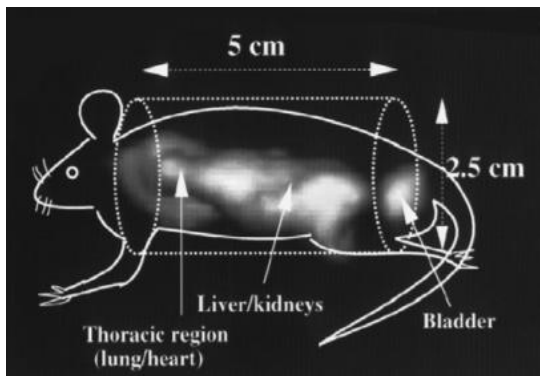
## 4.2. Prostorno oslikavanje magnetskom rezonancijom

Oslikavanje magnetskom rezonancijom (eng. *magnetic resonance imaging*, skraćeno MRI) i oslikavanje elektronskom paramagnetskom rezonancijom (eng. *electron paramagnetic resonance imaging*, skraćeno EPRI) pokazalo se od izuzetne važnosti u medicinskim znanostima.



Slika 4.1 MRI mozga.

Ovakva oslikavanja daju trodimenzionalnu, volumnu sliku unutrašnjosti tijela. MRI metoda, temeljena na NMR-u, može pratiti signal vode, odnosno vodika, u cijelom tijelu. Meka tkiva u organizmu imaju različiti postotak vode, tj jezgri vodikovih atoma koje se promatraju preko MRI tehnike. Različiti organi imaju zato različite kontraste, što omogućava, uz dodatne metode, stvaranje trodimenzionalne slike organizma.



Slika 4.2 Distribucija spinske probe u tijelu miša. [9]

Dok MRI tehnika prati vodikove atome, EPRI tehnika prati slobodne radikale koji su nastali u tijelu ili su umjetno uneseni u organizam. Kao primjer imamo distribuciju spinske probe u tijelu miša (Slika 4.2). Naime, spinske probe, ili slobodni radikali, uneseni su intravenozno u tijelo živog miša te se iz slike vidi da se nakupljaju u određenim unutrašnjim organima.

## Zaključak

Magnetizam je grana fizike koja je u proteklih 150 godina doživjela nagli razvoj te je od neopisive pojave postala nezamjenjiv alat istraživačima, od medicine i biofizike pa do obaranja rekorda niskih temperatura. Pokazali smo, oslanjajući se isključivo na klasičnu fiziku i osnovne pretpostavke, kako izvesti Curiejev zakon koji se slaže s eksperimentalnim podacima. Zatim smo, kronološki prateći razvoj fizike, izveli izraze za paramagnetizam koristeći kvantnomehanički pristup. Osim paramagnetizma elektrona dali smo i kratki opis paramagnetizma iona paramagnetskih soli te spomenuli teoriju polja kristala. Objasnili smo i neke pojave vezane uz paramagnetizam te primjenu hlađenja adijabatskom magnetizacijom. Uz vezane, istražili smo i paramagnetizam gotovo slobodnih, vodljivih, elektrona koristeći Paulijev pristup. Magnetska rezonancija je najčešće korištena i najpoznatija ovdje opisana primjena magnetizma i obuhvaća ljudsko znanje iz mnoštva disciplina.

# Literatura

- [1] GRIFFITHS, D.J., *Introduction to Electrodynamics*. 4th ed., Pearson, 2013.
- [2] DRESSELHAUS, M.S. *Solid State Physics, Lecture Notes part III*, 1999.,  
URL: <http://web.mit.edu/6.732/www/6.732-pt3.pdf> (17.9.2020.)
- [3] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed., Wiley, 1996.
- [4] JACKSON, J.D., *Classical Electrodynamics*. 3rd ed., Wiley, 1999.
- [5] TOLLMAN, R.C., *The principles of Statistical Mechanics.*, Dover Publications, 2010.
- [6] CULLITY, B.D., GRAHAM, C.D., *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd ed., Wiley, 2009.
- [7] SUZUKI, M.S. *Fermi-Dirac statistics:Pauli Paramagnetism*, 2017.  
URL: [http://bingweb.binghamton.edu/~suzuki/SolidStatePhysics/30-2\\_Pauli\\_paramagnetism.pdf](http://bingweb.binghamton.edu/~suzuki/SolidStatePhysics/30-2_Pauli_paramagnetism.pdf)
- [8] BORISOV, V. *Script Chapter 13, Ideal Fermi Gas*, 2017.,  
URL: [https://itp.uni-frankfurt.de/~gros/Vorlesungen/TD/13\\_Ideal\\_Fermi\\_gas.pdf](https://itp.uni-frankfurt.de/~gros/Vorlesungen/TD/13_Ideal_Fermi_gas.pdf) (19.9.2020.)
- [9] GARAJ, S. *Rezonantne magnetske metode u biofizici*, 2003.  
URL: <http://www.hfd.hr/ljskola/arhiva/2003/garaj.pdf>
- [10] BILUŠIĆ, A. *Statistika magnetizma (Statistička fizika II), Interna skripta*.
- [11] URL: <http://www.howmagnetnetwork.com/history.html> (21.9.2020.)
- [12] SINGH, N., JAYANAVAR, A.M., *A Brief History of Magnetism*, 2019., URL:  
<https://arxiv.org/pdf/1903.07031.pdf> (21.9.2020.)