Diamagnetismus der Metalle.

Von **L. Landau**, zurzeit in Cambridge (England).

(Eingegangen am 25. Juli 1930.)

Es wird gezeigt, daß schon freie Elektronen in der Quantentheorie, außer dem Spin-Paramagnetismus, einen von den Bahnen herrührenden, von Null verschiedenen Diamagnetismus haben, welcher in der Teilendlichkeit der Elektronenbahnen im Magnetfeld seinen Ursprung hat. Einige weitere mögliche Folgerungen dieser Bahnenendlichkeit werden angedeutet.

§ 1. Es wurde bis jetzt mehr oder weniger stillschweigend angenommen, daß die magnetischen Eigenschaften der Elektronen außer dem Spin ausschließlich von der Bindung der Elektronen in Atomen herrühren. Für freie Elektronen übernahm man für den Bahneffekt das klassische Nullresultat mit der Begründung, daß auch das Fermische Integral von der entsprechenden Hamiltonfunktion wie das Boltzmannsche vom magnetischen Felde unabhängig ist. Dabei wird aber eine Quantenerscheinung unberücksichtigt gelassen. Bei Vorhandensein eines Magnetfeldes wird nämlich die Elektronenbewegung in der zum Felde senkrechten Ebene finit. Das führt notwendigerweise zu einer Teildiskretheit (entsprechend der Bewegung in der genannten Ebene) der Eigenwerte des Systems, was, wie im folgenden gezeigt wird, zu einem von Null verschiedenen Bahnenmagnetismus Anlaß gibt.

Die Hamiltonfunktion eines freien Elektrons im Magnetfeld schreibt sich, wie bekannt, in der Form

$$E = \frac{m v_1^2}{2} + \frac{m v_2^2}{2} + \frac{m v_3^2}{2}, \tag{1}$$

wo

$$v_1 = \frac{1}{m}\left(p_1 - \frac{eH}{2c}y\right), \qquad v_2 = \frac{1}{m}\left(p_2 + \frac{eH}{2c}x\right), \qquad v_3 = \frac{1}{m}p_3, \tag{2}$$

die Geschwindigkeiten des Systems sind (H ist der Absolutwert des in die Richtung der z-Achse gerichteten Magnetfeldes). Die Bewegung in der Richtung des Feldes ist vom Felde und anderen Bewegungskomponenten unabhängig und kann abgesondert werden, indem man einfach p_3 gleich einer Konstanten setzt, was der Schrödingerfunktion

$$\psi(x, y, z) = f(x, y)\, e^{\frac{i}{h} p_3 z} \tag{3}$$

entspricht. Die Energiewerte des Systems werden sich dann als Summe zweier unabhängiger Glieder darstellen. Anstatt nun die entsprechende

Schrödingergleichung für die xy-Bewegung zu lösen, können wir zur Aufstellung der Energiewerte eine künstliche Methode benutzen, indem wir die Vertauschungsrelationen der Geschwindigkeitskomponenten v_1 und v_2 aufstellen. Aus (2) ergibt sich unmittelbar:

$$[v_1 v_2] = v_1 v_2 - v_2 v_1 = \frac{h}{i} \frac{eH}{cm^2}, \tag{4}$$

da bekannterweise $[xy] = [p_1 p_2] = 0$, $[p_1 x] = [p_2 y] = h/i$ ist. Die Konstanz der rechten Seite von (4) erinnert an die gewöhnlichen p, q-Vertauschungsrelationen. Um zu diesem Falle überzugehen, können wir nun einen Augenblick die Koordinaten P und Q mittels

$$v_1 = \frac{P}{\sqrt{m}}, \quad v_2 = \frac{eH}{cm\sqrt{m}} Q \tag{5}$$

einführen. Die Vertauschungsrelation geht dann in die gewöhnliche $[PQ] = h/i$ über. Was die Energie betrifft, so schreibt sie sich nun in der Form

$$E = \frac{P^2 + \left(\frac{eH}{mc}\right)^2 Q^2}{2}. \tag{6}$$

Das ist aber nichts anderes als die Hamiltonfunktion eines linearen Oszillators mit der Masse m und der Frequenz $\omega = eH/mc$. Die Eigenwerte eines solchen Systems sind, wie bekannt, gleich

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{eh}{mc} H, \tag{7}$$

wo n alle positiven ganzzahligen Werte annehmen kann. Zusammen mit der z-Bewegung ergibt das

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{eh}{mc} H + \frac{p_3}{2m}, \tag{8}$$

als Eigenwerte der Translationsbewegung des Elektrons.

In einfacher Weise können auch die Eigenfunktionen bestimmt werden. Zu diesem Zwecke eliminieren wir aus den Geschwindigkeitsoperatoren (und somit auch aus dem Energieoperator) eine der Koordinaten, beispielsweise ψ, indem wir

$$\psi = e^{-\frac{ieH}{2hc} xy} \chi \tag{9}$$

setzen. Das ergibt

$$\left.\begin{aligned} v_1 \psi &= \frac{h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{eH}{2c} y\psi = e^{-\frac{ieH}{2hc} xy} \left(\frac{h}{i} \frac{\partial \chi}{\partial x} - \frac{eH}{c} y\chi\right), \\ v_2 \psi &= \frac{h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{eH}{2c} x\psi = e^{-\frac{ieH}{2hc} xy} \frac{h}{i} \frac{\partial \chi}{\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dementsprechend schreibt sich die Schrödingergleichung:

$$\left\{\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}-\frac{eH}{hc}y\right)^2-2mE\right\}\chi = 0. \tag{11}$$

Diese Gleichung enthält x nicht explizite; somit können ihre Lösungen in der exponentiellen Form

$$\chi = e^{\frac{i}{h}\sigma x}\varphi(y) \tag{12}$$

geschrieben werden, wobei σ eine Konstante ist und φ nicht mehr von x abhängt. Einsetzen von (12) in (11) ergibt ohne weiteres für φ eine Oszillatorgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2}+\frac{2m}{h^2}\left[E-\frac{m}{2}\left(\frac{eH}{mc}\right)^2\left(y-\frac{c}{eH}\sigma\right)^2\right]\varphi = 0, \tag{13}$$

was auch nach dem Vorhergehenden wohl zu erwarten war. Der „Ruhepunkt“ dieses Oszillators befindet sich im Punkt $\eta = c\sigma/eH$. Somit erhalten wir endgültig für die vollständige Eigenfunktion des Systems

$$\psi = e^{\frac{i}{h}\left(p_3 z+\sigma x-\frac{eH}{2c}xy\right)}\varphi_n\left[\sqrt{\frac{eH}{hc}}\left(y-\frac{c}{eH}\sigma\right)\right], \tag{14}$$

wobei φ_n die Eigenfunktionen der Gleichung

$$\frac{d^2\varphi_n}{du^2}+(2n+1-u^2)\varphi_n = 0 \tag{15}$$

bezeichnet.

Die Größe σ geht in die Eigenwerte nicht ein. Da sie beliebige Werte annehmen kann, so ist unser Problem noch in kontinuierlicher Weise entartet. Um die Dichte der Eigenwerte zu bestimmen, ersetzen wir, wie üblich, den unendlichen Raum durch ein endliches Gefäß mit den Lineardimensionen A, B und C in den x-, y- und z-Richtungen. In der z-Richtung ist die Zahl der möglichen p_3-Werte im Intervall Δp, wie bekannt, gleich

$$R_{\Delta p} = \frac{C}{2\pi h}\Delta p. \tag{16}$$

In ganz analoger Weise erhalten wir für die x-Richtung

$$R_{\Delta\lambda} = \frac{A}{2\pi h}\Delta\sigma. \tag{17}$$

In der y-Richtung müssen wir fordern, daß die Bahn im Kasten immer in genügender Entfernung von den Wänden liegt. Dann brauchen wir wegen des schnellen Abklingens von φ_n mit der Entfernung den Einfluß der „y“-Wände nicht zu berücksichtigen. Da die Zahl der an die Wände stoßenden Bahnen bei genügend großen Gefäßen evidenterweise als klein betrachtet werden kann, so können wir annehmen, daß diese Forderung uns praktisch alle existierenden Bahnen ergibt. Wegen der großen Gefäßdimensionen können wir dabei auch den Radius der Bahn vernachlässigen und einfach schreiben:

$$0 < \frac{c}{eH} \sigma < B$$

oder

$$0 < \sigma < \frac{eB}{c} H. \tag{18}$$

Wollen wir nun die gesamte Zahl der der gegebenen nicht entarteten Quantenzahl n entsprechenden Eigenwerte erhalten, so haben wir in (17) $\varDelta \sigma = \frac{eB}{c} H$ einzusetzen. Das ergibt

$$R_n = \frac{eH}{2\pi h c} A B = \frac{eH}{2\pi h c} S,$$

wo S die Fläche der Kastenseite ist. Zusammen haben wir

$$R_{\varDelta p, n} = R_{\varDelta p} R_n = \frac{eH}{4\pi^2 h^2 c} V \varDelta p, \tag{19}$$

also, wie zu erwarten war, dem Volumen proportional. Wie leicht nachzurechnen ist, geht (19) beim Grenzübergang $H \longrightarrow 0$ in die gewöhnliche Eigenwerteverteilung der freien Bewegung über. Mit dem Spin zusammen haben wir:

$$E' = E \pm \frac{eh}{2mc} H, \tag{20}$$

das heißt

$$E = \frac{ehH}{mc} n + \frac{p_3^2}{2m}, \tag{21}$$

wobei jedem $n > 0$ die doppelte Entartung

$$R_{n, \varDelta p} = \frac{eH}{2\pi^2 h^2 c} V \varDelta p \tag{22a}$$

entspricht, und bei $n = 0$

$$R_{0, \varDelta p} = \frac{eH}{4\pi^2 h^2 c} V \varDelta p \tag{22b}$$

ist.

§ 2. Um die magnetischen Eigenschaften des Körpers zu erhalten, brauchen wir, wie bekannt, nur die Summe

$$\Omega = -kT \sum \lg\left(1 + e^{\frac{\omega - E}{kT}}\right) \tag{23}$$

über alle Energiewerte zu ermitteln. ω bezeichnet dabei das sogenannte chemische Potential. Die Teilchenzahl N ist mit ω durch die Beziehung

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \omega}, \tag{24}$$

und das magnetische Moment durch

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial H} \tag{25}$$

verknüpft.

In unserem Falle haben wir einen kontinuierlichen und einen diskreten Parameter, so daß die Summe (23) sich als Summe von Integralen darstellen läßt. Dabei werden wir, um die Effekte klarer zu trennen, von den Bahnenenergien (8) ausgehen und den Spin zunächst nur in der Multiplizität berücksichtigen. Setzen wir

$$\frac{eH}{hmc} = \mu, \tag{26}$$

so ist

$$\Omega = -kT \sum_{n=0}^{\infty} \int \lg\left[1 + e^{\frac{\omega - (n+\frac{1}{2})\mu H}{kT} - \frac{p_3^2}{2mkT}}\right] \frac{eH}{2\pi^2 h^2 c} V\, d p_3. \tag{27}$$

Bezeichnen wir nun der Kürze wegen

$$-kT \int \lg\left(1 + e^{\frac{\omega}{kT} - \frac{p_3^2}{2mkT}}\right) \frac{m}{2\pi^2 h}\, d p_3 = f(\omega), \tag{28}$$

so nimmt Ω die Form

$$\Omega = \mu H \sum_0^{\infty} f[\omega - (n + \tfrac{1}{2})\mu H] \tag{29}$$

an. Zur Ermittlung dieser Summe können wir die bekannte Reihenentwicklung

$$\sum_a^b f(x + \tfrac{1}{2}) = \int_a^b f(x)\, dx - \tfrac{1}{24} |f'(x)|_a^b \cdots \tag{30}$$

anwenden. Ihre Zulässigkeit fordert im allgemeinen

$$\frac{f_{x+1} - f_x}{f_x} \ll 1. \tag{31}$$

In unserem Falle entspricht das, wie leicht einzusehen ist,

$$\mu H \ll kT. \tag{32}$$

Diese Bedingung ist bei sehr niedrigen Temperaturen und in starken Feldern nicht mehr erfüllt. Dieser letzte Fall würde deswegen zu einer komplizierten, nicht mehr linearen Abhängigkeit des magnetischen Momentes von H führen, welche eine sehr starke Periodizität im Felde haben würde. Wegen dieser Periodizität dürfte es aber kaum möglich sein, diese Erscheinung experimentell zu beobachten, da wegen der Inhomogenität des vorhandenen Feldes immer eine Mittelung auftreten wird. Mitteln wir aber die Reihe (29) über ein Intervall ΔH, so wird die Bedingung (31) wieder erfüllt, wenn im „gefährlichen" Teil neben $\omega - (n + \frac{1}{2})\,\mu H = 0$ die Änderung des Arguments wesentlich größer als die Differenz zweier einander folgender Argumente wird, d. h.

$$n\mu \Delta H \gg \mu H,$$

$$\omega \frac{\Delta H}{H} \gg \mu H,$$

woraus

$$\frac{\Delta H}{H} \gg \frac{\mu H}{\omega}. \tag{33}$$

Sogar bei den stärksten jetzt möglichen Feldern ($H = 3 \cdot 10^5$ Gauß) ergibt die rechte Seite bei $\omega = 3$ Volt nur 0,1%.

Wenden wir nur die Summationsformel (30) explizite an, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Omega &= \mu H \int\limits_0^\infty f(\omega - n\mu H)\, dn + \frac{1}{24}\mu^2 H^2 \left| \frac{\partial f(\omega - n\mu H)}{\partial \omega} \right|_0^\infty \\ &= \int\limits_{-\infty}^{\omega} f(x)\, dx - \frac{\mu^2 H^2}{24} \frac{\partial}{\partial \omega} f(\omega) \end{aligned} \tag{34}$$

$[f(\infty) = 0]$. Das erste Glied dieser Summe hängt vom Magnetfeld nicht ab. Es stellt den Wert der Summe im feldfreien Zustande dar, so daß wir an Stelle von (34)

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{\mu^2 H^2}{24} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2}$$

schreiben können. Daraus folgt:

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial n} = \frac{\mu^2}{12} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2} H. \tag{35}$$

Setzten wir nun:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \omega} = -N, \quad \omega = \frac{\partial F}{\partial N},$$

wo $F = \Omega - \omega \dfrac{\partial \Omega}{\partial \omega}$ die freie Energie des Systems ist, so geht (35) über in

$$M = -\frac{\mu^2 H}{12 \dfrac{\partial \omega}{\partial N}} = -\frac{\mu^2 H}{12 \dfrac{\partial^2 F}{\partial N^2}}. \tag{36}$$

Wir haben also wirklich einen Diamagnetismus, welcher exakt gleich einem Drittel des Paulischen* Spinparamagnetismus ist, für welchen wir bekannterweise

$$\Omega = \frac{1}{2}\,\Omega_0\left(\omega + \frac{\mu H}{2}\right) + \frac{1}{2}\,\Omega_0\left(\omega - \frac{\mu H}{2}\right) = \Omega_0 + \frac{\mu^2 H^2}{8}\,\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \omega^2} + \cdots \tag{37}$$

haben. Insgesamt sind also freie Elektronen doch paramagnetisch.

Befinden sich die Elektronen im periodischen Felde eines Gitters, so kann bekanntlich** ihre Bewegung in gewissem Sinne doch als frei betrachtet werden. Der prinzipielle Charakter der Wirkung des Magnetfeldes bleibt deswegen ungeändert, obgleich die obige Rechnung natürlich nicht mehr quantitativ anwendbar ist. Insbesondere ändert sich das Verhältnis vom Para- und Diamagnetismus, und es ist wohl möglich, daß in gewissen Fällen das letzte auch das erste übertreffen kann, so daß wir eine diamagnetische Substanz wie Wismut erhalten. Das ist aber wohl nur bei stärkerem Gittereinfluß möglich, so daß eine quantitative Theorie dieser Erscheinung kaum möglich sein dürfte. Ein anderer Einfluß der Wechselwirkung besteht darin, daß der Diamagnetismus seine Symmetrie verliert und nunmehr in verschiedener Richtung verschieden wird, eine Eigenschaft, die diese Art des Diamagnetismus vom gewöhnlichen Atomdiamagnetismus sowie vom notwendig symmetrischen Spinparamagnetismus unterscheidet.

Eine analoge Erscheinung kann auch bei nicht leitenden Substanzen, und zwar *paramagnetischen* stattfinden, wo wir ja auch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum haben. Auch hier bekommen wir diskrete Eigenwerte im Magnetfeld und infolgedessen einen Diamagnetismus. Dieser Diamagnetismus ist zwar klein gegen den vorhandenen Paramagnetismus, unterscheidet sich aber von ihm durch seine Asymmetrie, so daß er vielleicht den Hauptgrund (ein anderer Grund ist die sogenannte magnetische oder relativistische Wechselwirkung der Spins miteinander) der beobachteten Asymmetrie in paramagnetischen Kristallen bildet. Es ist deswegen von Interesse, die Größenordnung des Effekts abzuschätzen. Das geschieht am einfachsten aus Dimensionsgründen. Die Suszeptibilität ist erstens proportional mit $(e/c)^2$, da die Wirkung des Magnetfeldes immer durch eH/c eingeführt wird. Die Elektronenmasse m tritt in diesem Falle in die Rechnungen nicht explizite ein. Ihre Rolle spielt sie in dem Austauschintegral, welches die Austauscherscheinungen im Gitter charakterisiert.

---

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

** F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928.

Außerdem können nur noch h und die Dichte N/V eintreten. Das führt eindeutig zum Ausdruck

$$\chi \sim \frac{e^2}{h^2 c^2} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} J. \tag{38}$$

Das Austauschintegral J bestimmt, wie bekannt, die Curietemperatur, wobei $k\Theta$ von der Größenordnung J ist, so daß wir an Stelle von (38)

$$\chi \sim \frac{e^2}{h^2 c^2} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} k\Theta \tag{39}$$

schreiben können.

Ganz anders gestalten sich die Erscheinungen, wenn die äußeren Einwirkungen nicht periodischer Natur sind. Solche Einwirkungen zerstören die Richtungsentartung der Bewegung und somit, wenn sie nicht als klein angenommen werden können, die Möglichkeit eines Einflusses des Feldes der untersuchten Art. Dazu genügt, daß die diesen Einflüssen entsprechende „freie Weglänge" klein wird gegen den Durchmesser der Elektronenbahnen im Magnetfeld. Da dieser Durchmesser in gewöhnlichen Feldern von der Größenordnung eines Zehntelmillimeters ist, so können dazu schon sehr kleine Verunreinigungen oder sogar das Zerpulvern der Substanz genügen. Solche Änderungen der Suszeptibilität sind bei Wismut und für den ersten Fall bei einer ganzen Reihe von Substanzen nachgewiesen worden. Es wäre von großem Interesse, in diesen Fällen eine Änderung der Suszeptibilität mit dem Felde beobachten zu können, welche nach der angeführten Theorie beim Übergang von $r_H \gg \lambda$ (r_H Radius der Kreisbahn im Magnetfeld, λ die freie Weglänge bzw. Dimensionen der Kristalle) zu $r_H \ll \lambda$ stattfinden müßte.

Zum Schluß möchte ich noch die Vermutung aufstellen, daß die untersuchte Erscheinung auch den Kapitzaeffekt der linearen Widerstandsänderungen im Magnetfeld erklären dürfte. Für die Zulässigkeit der vorausgesetzten Näherung freier Elektronen im Magnetfeld ist dabei nicht notwendig, das r_H kleiner als die dem Gitter entsprechende freie Weglänge ist (was bei gewöhnlichen Temperaturen unmöglich wäre), weil die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen außer der Impulsabgabe auch Energieabgabe hervorruft. Es ist aber nach der vorhergehenden Bemerkung wohl notwendig, daß r_H wesentlich kleiner als die freie Weglänge der Gitterstörungen wird, was nach kurzen Rechnungen zur Beziehung

$$H \gg ec \frac{N}{V} R \tag{40}$$

führt, wo R den spezifischen Restwiderstand (in elektrostatischen Einheiten) des betreffenden Kristalls bezeichnet. Ist die Beziehung (40) nicht erfüllt, so ist die betrachtete Methode nicht anwendbar und man kann wohl einsehen, daß alle Einwirkungen des Feldes unbedingt quadratisch werden müssen. Das Feld (40) steht in gutem Einklang mit dem kritischen Felde der Kapitzaschen Versuche, was wohl als eine Stütze der Theorie angesehen werden könnte. Eine quantitative Ausbildung der Theorie ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn P. Kapitza für Diskussionen über Ergebnisse der Versuche und Mitteilung einiger noch nicht veröffentlichter Daten herzlichst danken.

Cambridge, Cavendish Laboratory, Mai 1930.