

11. Magnetismi

Magnetismi on osa sähkömagneettisia ilmiöitä, joiden havaitseminen ja vaikutukset liittyvät sähkövarauksiin ja virtoihin kohdistuviin voimavaikutuksiin. Sen vuoksi **käytetäänkin tarkoitukseen sopivia sähkö- ja magneettikenttä-käsitteitä** tai vastaavia vuontiheyksiä.

Sähköisten varausten kaltaisia **magneettisia monopoleja ei ole havaittu**. Siksi *Maxwellin yhtälöt*, joihin on koottu sähkö–magnetismin peruslait ovat tuossa suhteessa epäsymmetriset:

$$\oint \mathbf{D} \cdot d\mathbf{A} = \int \rho \, dr = Q$$

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0$$

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d}{dt} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A}$$

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \int \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \cdot d\mathbf{A}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

Kahta ensimmäistä voidaan sanoa Gaussin laeiksi, kolmatta Faradayn laiksi ja neljättä Ampere–Maxwellin laiksi.

Vasemman puolimmaisat ovat ns. integraalimuodossa ja oikeanpuolimmaisat taas differentiaalimuodossa.

Magneettiset dipolit eivät voi sähköisten dipolien tapaan muodostua kahdesta monopolista, vaan esimerkiksi sähkövirroista Amperen lain mukaan tai ne voivat liittyä hiukkasten spineihin.

Magneetikentillä on voimakkaita tai heikkoja vaikutuksia kaikkiin kiinteisiin aineisiin. Näitä vaikutuksia ilmenee sekä atomien ulkoelektronien muodostamassa valenssi- tai johdeelektronijärjestelmässä että atomisydänten elektronikuorissa sekä myös atomiytimissä. Tällä tasolla tarkasteltuna kentän ja aineen vuorovaikutus perustuu elektronien, atomisydänten ja ytimien magneettisiin dipolimomentteihin, joiden vuorostaan voidaan katsoa liittyvän varattujen hiukkasten kierto- ja pyörimisliikkeisiin. Näiden ilmiöiden perusteella voidaan tehdä aineiden magneettisten ominaisuuksien alkuperän luokittelua, ks. kirjan kuva 11.1.

Magneetikentässä olevan aineen *magnetoituman* M ja vuontiheyden B_0 suhteen avulla määritellään *suskeptiivisuus*

$$\chi = \mu_0 M / B_0, \quad (11.1)$$

missä μ_0 on *tyhjiön permeabiliteetti*. Tavallisesti suskeptiivisuus määritellään massayksikköä kohti, joskus myös tilavuusyksikköä kohti.

Aineen suskeptiivisuuden (tai magnetoituman) mittaaminen voidaan tehdä siten, että se perustuu aineen kokemaan voimavaikutukseen magneetikentän gradientissa.

Aineet voidaan jakaa kentän vaikutuksesta magnetoituviin ja itsestään eli spontaanisti magnetoituviin ja magnetismin ilmenemismuodot vastaavasti *kenttämagnetismiin* ja luontaiseen *järjestysmagnetismiin*, ks. vielä kirjan kuva 11.1.

Kenttämagnetismi jakautuu vielä *diamagnetismiin*, joka aiheutuu kentän indusoimista dipoleista ($\chi < 0$), ja *paramagnetismiin*, joka aiheutuu taas aineen permanenttien dipolien orientoitumisesta ($\chi > 0$). Molemmissa näissä voidaan vielä erottaa ulkoelektronien ja atomisydänten luonteeltaan erilaiset osuudet.

Järjestysmagnetismi voi olla joko *ferromagnetismia* tai *anti-ferromagnetismia* riippuen siitä, onko alkeisdipolien spontaani järjestys yhtenäistä vai vuorottelevaa. *Ferrimagnetismissä* järjestynyt tila muodostuu kahden tai useamman eri tyyppisen dipolin muodostamana. Spontaanisti magnetoituvat aineet ovat riittävän korkeissa lämpötiloissa paramagneettisia.

Pohjimmiltaan magnetismi on "kvantti-ilmiö", mutta sille voidaan usein esittää klassillisia malleja.

11.1. Diamagnetismi

Varausten liikkeisiin sähkövirroiksi indusoitu diamagnetismi pyrkii Lenzin lain mukaisesti pienentämään ulkoista kenttää, jolloin $\chi < 0$. Tämä ilmiö on läsnä kaikissa aineissa. Johdeelektronien osuutta sanotaa *Landau-diamagnetismiksi* ja atomisydänten osuutta *Larmor-diamagnetismiksi*.

Jälkimmäisen tyyppin voimakkuuden voidaan olettaa riippuvan atomin elektronien ratojen säteistä R_i . Voidaan osoittaa, että

$$\chi_{\text{dia}} = -\mu_0 N e^2 / 6m \sum_{i=1}^Z \langle R_i^2 \rangle, \quad (11.2)$$

missä Z on atomin järjestysluku ja N elektronien lukumäärä.

Johde-elektronien osuus on yleensä paljon pienempi ja vähämerkityksellinen. On syytä muistaa kuitenkin jo aikaisemmin tarkasteltu de Haas–van Alphen-ilmiö.

11.2. Atomaariset magneettiset momentit: Paramagnetismi

Paramagneettisten aineiden susceptiivisuus on tyypillisesti kentästä riippumaton tavallisilla kentänvoimakkuuksilla ($B < 1.5 \text{ T}$), ellei lämpötila ole kovin alhainen. Sama tuloshan saatiin kappaleessa 6.3.4 johde-elektronien Pauli-paramagnetismille, joka ei riipu oleellisesti lämpötilastakaan.

Tarkastellaan nyt atomisydänten pysyvien magneettisten momenttien aiheuttamaa paramagneettisuutta. Se riippuu voimakkaasti lämpötilasta.

Atomisydänten kokonaisliikemäärämomentti on

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (11.3)$$

missä \mathbf{L} on elektronien rataliik-
keiden liikemäärämomentti ja \mathbf{S}
niiden yhteenlaskettu spin.

Liikemäärämomentin komponentti
magneettikentän \mathbf{B} suuntaan on
kvantittunut ja sen suurin arvo on
 J sekä sitä vastaava magneet-
tinen momentti

$$\mu = g \mu_B J, \quad (11.4)$$

missä ns. Bohrin magnetoni on

$$\mu_B = e\hbar / 2m$$

ja ns. Landén g-tekijä on

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (11.5)$$

Useilla vapailla atomeilla on vajaasti täytetyt elektronikuoret ja siten magneettinen momentti. Kaasuina ne ovatkin paramagneettisia, mutta yhdisteissä usein avoimet elektronikuoret "täyttyvät" ja paramagnetismi yleensä häviää. Poikkeuksia ovat harvinaiset maametallit, joilla on vajaat 4f-orbitaalit, ja muutamat transitiometallit (Mn, Fe, Co, Ni), joilla on vajaat 3d-orbitaalit.

Molekyyleillä O_2 ja NO on vajaasti täyttyneet molekyyliorbitaalit ja ne ovat siksi paramagneettisia.

Seuraavassa tarkastellaan yksinkertaisia malleja, joiden avulla pyritään selittämään klassisin käsittein erilaisten magnetismin erityispiirteitä. Nämä perustuvat statistiikkaan ja magneettiset alkeismomentit (dipolit) synnyttävien elektronien keskinäisiin vuorovaikutuksiin.

11.3. Ideaalinen magneettinen kaasu

Pierre Curie tutki kokeellisesti aineiden magneettisia ominaisuuksia ja esitti v. 1895, että diamagneettisten aineiden negatiivinen susceptiivisuus ei riipu käytetystä kentästä eikä lämpötilasta, mutta paramagneettisten aineiden positiivinen susceptiivisuus on lämpötilaan kääntäen verrannollinen, joten

$$\chi = C / T. \quad (11.6)$$

Tämä on *Curien laki* ja C on kullekin aineelle ja sen tilalle ominainen *Curien vakio*.

Langevin selitti tämän riippuvuuden v. 1905 olettamalla, että atomeilla on pysyvä magneettinen momentti, joka orientoituu kentässä lämpöliikkeen häiritessä orientoitumista. Paramagneettinen happi on tästä hyvä esimerkki.

Tarkastellaan N atomin muodostamaa joukkoa, jossa atomien magneettinen momentti on μ . Kun μ on osittain orientoitunut kentässä \mathbf{B}_0 , sanotaan kulmassa θ , niin orientaatioon liittyvä energia on $-\mu \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu B_0 \cos\theta$. Lämpötasapainossa atomien energiajakautuma noudattaa Boltzmannin jakautumaa

$$dN = A \exp\left(-\frac{\mu B_0 \cos\theta}{k_B T}\right) d\omega, \quad (11.7)$$

missä $d\omega$ on kulmaa θ vastaava avaruus-
kulma-aukeama.

Tekemällä merkintä

$$\alpha = \mu B_0 / k_B T \quad (11.8)$$

saadaan

Jos tarkastellaan yhtä moolia kaasua, niin N on Avogadron luku ja molaarinen susceptibiliteetti

$$\chi_{\text{mol}} = \mu_0 N \mu^2 / 3k_B T = \mu_0 N^2 \mu^2 / 3RT = \mu_0 \Sigma^2 / 3RT, \quad (11.14)$$

missä

$$\Sigma = N\mu$$

on molaarinen momentti. Niinpä molaarinen Curien vakio on

$$C_{\text{mol}} = \mu_0 \Sigma^2 / 3R. \quad (11.15)$$

Nähdään, että paramagneettisen kaasun susceptiivisuudesta saadaan suoraan atomien magneettinen momentti.

11.4. Ideaalinen magneettinen kaasu: Kvanttimekaaninen malli

Jos atomin liikemäärämomentin kvantittuminen otetaan huomioon, ovat atomin energiatilat muotoa

$$-g\mu_B m B_0, \quad m = -J, -J+1, \dots, J-1, J,$$

missä m on ns. magneettinen kvanttiluku. Tästä seuraa Curien laki (11.13) sellaisessa muodossa, jossa

$$\mu \leftarrow \mu_{\text{eff}} = \mu_B g [J(J+1)]^{1/2}. \quad (11.23)$$

Vielä täsmällisempi tarkastelu johtaa siihen, että Langevinin funktio korvataan Brillouinin funktiolla,

$$L(\alpha) \leftarrow B(J, \alpha).$$

11.5. Ferromagnetismi

Kun aineen magneettiset alkeisdipolit järjestyvät spontaanisti samansuuntaiseksi, on kyseessä ferromagnetismi. Täydellinen järjestys on mahdollinen vain hyvin alhaisissa lämpötiloissa, jolloin magnetoituma voi saada lähes maksimiarvonsa $N\mu$.

Lämpötilan kasvaessa lämpöliike vähentää järjestystä, kunnes se on kokonaan hävinnyt *Curie-lämpötilassa* T_C . Curie-lämpötilan yläpuolella ferromagneettinen aine on magneettisilta ominaisuuksiltaan paramagneettinen ja noudattaa *Curie-Weiss-lakia*

$$\chi = C / (T - T_C). \quad (11.33)$$

Itse asiassa ferromagneettisessa aineessa esiintyy spontaania järjestystä myös Curie-lämpötilan yläpuolella. Tällöin dipolit ovat järjestyneet pienissä erillisissä alueissa, ns. domaineissa (engl. domain), joiden magnetoitumat ovat taas satunnaisesti orientoituneet toistensa suhteen.

Tästä aiheutuu ferromagneettisten aineiden erittäin suuri susceptiivisuus Curie-lämpötilan lähellä.

Tarkastellaan seuraavaksi mekanismeja, jotka johtavat alkeisdipolien spontaaniin järjestymiseen. Pohjimmiltaan järjestyksen syyt löytyvät dipolien muodostumisessa mukana olevien elektronien vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutuksista. Esitetään seuraavassa kuitenkin vain ferromagnetismin fenomenologinen Weissin malli.

Oletetaan, että atomitasolla aineessa vaikuttaa ulkoisen kentän B_0 lisäksi sisäinen kenttä

$$B_i = \lambda M, \quad (11.34)$$

joka on siis verrannollinen spontaaniin magnetoitumaan M . Kokonaiskenttä on siten

$$B_e = B_0 + \lambda M, \quad (11.35)$$

joka voidaan nyt sijoittaa paramagneettisten aineiden magnetoituman lausekkeeseen (11.13) $M = CB / \mu_0 T$. Tällöin saadaan

$$M = CB_e / \mu_0 T \quad (11.36)$$

$$= C / \mu_0 T (B_0 + \lambda M) \quad (11.37)$$

Ferromagnetismin tapauksessa täytyy makroskooppisen magnetoituman syntyä ($M \neq 0$), vaikka ulkoista kenttää ei ole ($B_0 = 0$), kun $T < T_c = \lambda C / \mu_0$. Katsotaan, kuinka se tapahtuu edellä esitetyn mallin puitteissa. Yhtälön (11.11) mukaan

$$M = N\mu L(\alpha) \quad (11.40)$$

(tai tarkemmin $M = N\mu B(J, \alpha)$), missä

$$\alpha = \mu B_e / k_B T = (\mu/k_B T) (B_0 + \lambda M). \quad (11.41)$$

Kun $B_0 = 0$, seuraa jälkimmäisestä, että

$$M = (k_B T / \mu \lambda) \alpha.$$

Tälle yhtälöparille voidaan etsiä ratkaisua esim. graafisesti.

Magnetoitumalle löytyy siis kahdenlaisia ratkaisuja lämpötilasta riippuen. Jos $T > T_c$, spontaania magnetoitumaa ei esiinny ($M = 0$), mutta jos $T < T_c$, $M = M(T)$. Brillouinin funktion derivaatta, kun $\alpha = 0$, antaa Curie-lämpötilan lausekkeen, josta voidaan ratkaista vakio C .

11.5.1. Atomaariset momentit

Suskeptiivisuuden mittauksilla voidaan siis päätellä atomaaristen alkeisdipolien suuruus. Ferromagneettisten aineiden tapauksessa päästään tarkkoihin tuloksiin mittaamalla alhaisten lämpötilojen saturaatiomagnetoituma. Tällaisten mittausten tuloksia on esitetty oppikirjan taulukossa 11.3.

Taulukosta nähdään, että d-transitiometalliatomien magneettiset momentit eivät ole kokonaislukuisia Bohrin magnetonin monikertoja. Esim. nikkelin tapauksessa 9.4 d-elektronia ovat jakautuneet kahdelle eri spinille siten, että $4.4 + 5.0 = 9.4$, jotta saadaan havaittu $0.6 \mu_B$.

Tällainen spinien jakautuma voidaan selittää delokalisoituneiden d-elektronien spin-tilojen epäsymmetrisellä miehityksellä. Koska magnetoituma ei siten ole atomikohtainen kutsutaan sitä "vaeltavaksi" (engl. itinerant magnetism, band magnetism, collective magnetism).

Pohjimmiltaan tässä spin-epätasapainossa on kyse vaihtovuorovaikutuksen energetiikasta, elektronien vaihtovuorovaikutuksen ja kineettisen energian tasapainosta, vrt. Hundin säännöt.

Tarkastellaan tätä johde-elektronien "kollektiivista ferromagnetismia" kappaleessa 6.3.4 esitetyn Pauli-paramagnetismin mallin avulla. Ensin ulkoinen kenttä B_0 erottaa spin-tilatiheydet energian $2\mu_B B_0$ verran. Kun tähän lisätään nyt vaihtovuorovaikutuksen lisä $\Delta n J$, missä

$$\Delta n = n_+ - n_-$$

ja J on vaihtovuorovaikutusenergia elektronia kohti, saadaan

$$\Delta E = 2\mu_B B_0 + \Delta n J. \quad (11.44)$$

Miehitysero voidaan kirjoittaa tilatiheyden avulla,

$$\Delta n = N(E_F) \Delta E / 2,$$

joten magnetoituma on

$$M = \Delta n \mu_B = 1/2 \{2\mu_B^2 B_0 + \Delta n \mu_B J\} N(E_F).$$

Tästä saadaan

Spontaanin magnetoituman muodostumisen ehtona on tavallaan singulariteetti susceptiivisuudessa, $\chi \rightarrow \infty$. Siksi

$$J N(E_F) / 2 \geq 1,$$

joka on ns. Stonerin kriteeri. Spontaaniin magnetoitumaan ja sen syntymiseen vaikuttaa siis "vaihtovuorovaikutustermi" J lisäksi d-tilatiheys Fermi-energialla.

Kun saturaatiomagnetoitumasta (lähellä 0 K) lähtien kohotetaan lämpötilaa, vähenee magnetoituma aluksi hitaasti. Tähän vähenemiseen liittyy ns. spin-aaltoja, jotka ovat kvantittuneita spintiheydessä eteneviä aaltoja (Bloch 1931).

Kollektiivisen ferromagnetismin mallin kaistarakenteesta johdetut atomaariset magneettiset momentit, taulukko 11.4, sopivat hyvin yhteen kokeellisesti mitattujen keskimääräisten atomaaristen magneettisten momenttien kanssa, taulukko 11.3.

Metallien Ni ja Co tapauksessa toinen spin-kaista (d) on täysi ja toinen vajaa, kun taas raudan (Fe) tapauksessa molemmat ovat vajaita. Elektronien välinen vaihtovuorovaikutus on siis edellisessä tapauksessa tavallaan vahvempaa ja siksi ferromagnetismia sanotaa vahvaksi (engl. strong ferromagnetism), kun taas raudan tapauksessa ferromagnetismia sanotaa heikoksi (engl. weak ferromagnetism). Raudan magneettinen momentti on kuitenkin näistä tapauksista suurin ja spontaani magnetoituma voimakkain.

11.6. Kaksi dipolimomenttia

Tarkastellaan yhdistettä AB, jossa on kahdenlaisia magneettisia momentteja μ_A ja μ_B järjestyneenä jaksolliseen hilaan. Jos kirjoitetaan erikseen alihilan A magnetoituma \mathbf{M}_A ja alihilan B magnetoituma \mathbf{M}_B , niin Weissin lain mukainen magneettinen energia on

$$U = -1/2 (\mathbf{M}_A \cdot \mathbf{B}_A + \mathbf{M}_B \cdot \mathbf{B}_B), \quad (11.46)$$

missä

$$\mathbf{B}_A = \lambda_A \mathbf{M}_A + v \mathbf{M}_B \quad (11.47)$$

on A-tyyppin dipolien kokema kenttä ja vastaavasti

$$\mathbf{B}_B = \lambda_B \mathbf{M}_B + v \mathbf{M}_A \quad (11.48)$$

on B-tyyppin dipolien kokema kenttä.

Tästä seuraa, että

$$\begin{aligned} U &= -1/2 [\mathbf{M}_A \cdot (\lambda_A \mathbf{M}_A + v \mathbf{M}_B) + \mathbf{M}_B \cdot (\lambda_B \mathbf{M}_B + v \mathbf{M}_A)] \\ &= -1/2 [\lambda_A M_A^2 + \lambda_B M_B^2 + 2v \mathbf{M}_A \cdot \mathbf{M}_B] \end{aligned} \quad (11.49)$$

Tarkastellaan magneettisen energian minimoitumista seuraavissa tapauksissa

- a) $\lambda_A > 0$, $\lambda_B > 0$ ja $v > 0$:
- b) $\lambda_A > 0$, $\lambda_B > 0$ ja $v < 0$:
- c) $\lambda_A \approx \lambda_B < 0$ ja $v \ll 0$:

Jos naapurivuorovaikutus c-kohdassa on suuri, $v \ll 0$, mutta $\mu_A = \mu_B$, niin kokonaismagnetoituma häviää,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B = 0,$$

vaikka alkeisdipolien järjestys on suuri. Kyseessä on antiferromagnetismi. Jos taas $\mu_A \neq \mu_B$,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B \neq 0,$$

ja kyseessä on ferrimagnetismi.

Etsitään seuraavaksi susceptiivisuuden lauseke, mitä varten tehdään yksinkertaistus $\lambda_A = \lambda_B = 0$ ja merkitään negatiivista lähinaapurivuorovaikutusta $-v < 0$ (eli $v > 0$).

Tarkastellaan magnetoitumaa \mathbf{B}_0 -kentän määräämässä z-akselin suunnassa, jolloin

$$B_A = B_0 - v M_B \quad (11.50)$$

ja

$$B_B = B_0 - v M_A.$$

Korkeassa lämpötilassa, jossa käyttäytyminen on paramagneettista, molemmille alihiloille on erikseen voimassa

$$\mu_0 M_A = C_A/T B_A \quad (11.51)$$

ja

$$\mu_0 M_B = C_B/T B_B.$$

Sijoittamalla (11.50) edelliseen yhtälöön (11.51) saadaan

11.6.1. Antiferromagnetismi

Kun edellisessä tarkastelussa alkeisdipolimomentit ovat samat, $\mu_A = \mu_B$, seuraa siis antiferromagneettinen käyttäytyminen. Tällöin molemmat alihilat ovat identtiset ($C_A = C_B = C$) ja yhtälöstä (11.54) seuraa

$$\chi =$$

$$= 2C / (T + T_c). \quad (11.55)$$

Nyt siis lämpötilan laskiessa $T \rightarrow T_c$ tapahtuvasta spontaanista järjestymisestä huolimatta χ säilyy äärellisenä. Lämpötilaa T_c kutsutaan tässä tapauksessa Neel-lämpötilaksi ja sitä merkitään T_N .

Neel-lämpötilan alapuolella antiferromagneettisen aineen susceptiivisuus χ voi säilyä vakiona tai jopa pienentyä, riippuen ulkoisen kentän \mathbf{B}_0 ja sisäisen järjestyksen keskinäisistä suunnista.

Lämpötilan laskiessa χ divergoi lämpötilassa T_c . Tämä vastaa alkeisdipolien spontaania järjestymistä.

11.6.2. Ferrimagnetismi

Edellä olevassa yleisessä tarkastelussa, yht. (11.52), alihilojen A ja B magnetoitumat \mathbf{M}_A ja \mathbf{M}_B voivat olla erilaisia kahdesta syystä, joko dipolit $\boldsymbol{\mu}_A$ ja $\boldsymbol{\mu}_B$ ovat erilaisia tai alihilat A ja B ovat rakenteeltaan erilaisia. Tällöin ainakin matalissa lämpötiloissa nettomagnetoituma

$$\mathbf{M}_A - \mathbf{M}_B \neq 0.$$

Magnetoituman ja susceptiivisuuden lämpötilariippuvuudet voivat olla erilaisia riippuen siitä, mitkä mallin parametreista ($\boldsymbol{\mu}_A$, $\boldsymbol{\mu}_B$, λ_A , λ_B , v , C_A , C_B) vaikuttavat ratkaisevimmin, ks. oppikirjan kuvat 11.25 ja 11.26.

Magnetiitti Fe_3O_4 on ferrimagneettinen aine. Siinä Fe-ionit ovat kahdenlaisissa atomisijoissa spinellirakenteessa, happiatomien muodostamissa tetrahedraalisissa tai oktahedraalisissa koloissa, ks. oppikirjan kuva 1.8.

11.7. Heisenbergin malli

Jos vaihtovuorovaikutuksen ajatellaan olevan järjestysmagnetismi-ilmiöiden takana, voidaan sen vaikutusta kuvata fenomenologisella Heisenbergin mallilla. Silloin vierekkäisten atomien i ja j vaihtovuorovaikutusenergia kirjoitetaan muotoon

$$E_{\text{ex}} = -2J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (11.56)$$

missä \mathbf{S}_i ja \mathbf{S}_j ovat atomin (spin)magneettiset momentit ja J on atomien välistä vuorovaikutusta kuvaava vaihtovuorovaikutusintegraali. Se on periaatteessa muotoa

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.56)$$

ks. kappale 6.8.1.

Jos $J > 0$, suosii vaihtovuorovaikutus samansuuntaisia dipoleja ja seurauksena on ferromagnetismi. Jos taas $J < 0$, on yksinkertaisimpana seurauksena spinien vuorotteleva orientaatio ja antiferromagnetismi.

11.8. Neutronisirona

Sähköisesti neutraalin neutronin magneettinen momentti mahdollistaa sen käyttämisen magneettisten rakenteiden tutkimiseen atomitasolla. Neutronisirontakokeiden avulla voidaan määrittää atomaaristen magneettisten momenttien koko ja "kiderakenne" mukaanlukien momenttien orientaatiojakautuma. Tätä voi verrata röntgendiffraktiolla tapahtuvaan kiderakenteen määrittämiseen.

Neutronidiffraktion avulla voidaan havaita myös magneettiset spinaallot. Spinaallot ovat kvantittuneet ja kvantteja sanotaan magnoneiksi. Magnoneit voivat vaihtaa liikemäärää ja energiaa neutronien kanssa samoin kuin fononitkin.

11.9. Magnetoituman hysteresis-ilmiö

Kun alunperin magnetoitumaton rautaa magnetoidaan Curie-lämpötilan alapuolella ulkoisella magneettikentällä \mathbf{B}_0 , saadaan magnetoituma–kenttä-riippuvuus ns. hysteresis-käyrä.

Jäännösmagnetoitumaa, kun $\mathbf{B}_0 = 0$, sanotaan remanenssiksi (engl. remanence) ja kenttää, jolla magnetoituma voidaan poistaa, taas koersitiivikentäksi tai -voimaksi (engl. coercitivity).

11.10. Magneettinen informaation tallennus

Magnetoituvia materiaaleja käytetään informaation tallennukseen massamuisteissa ja aikaisemmin paljon myös tietokoneiden keskusmuisteissa. Tällaisissa sovellutuksissa magnetoitava materiaali on tavallisesti ohuena kalvona tai useana kalvona kerroksittain "levyn" tai nauhan pinnalla.

12. Eristeet

Eristeiden tyypillisiä piirteitä ovat kovalenttiset sidokset (tai vahvat ionisidokset) ja siitä seuraavat mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet.

Makroskooppisen ulkoisen sähkökentän \mathbf{E} läsnäollessa eriste polarisoituu, jolloin sähkövuontiheys

$$\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (12.1a)$$

voidaan jakaa komponentteihin

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (12.1b)$$

Siten

ja

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = \kappa \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (12.2)$$

kun

$$\kappa = \epsilon_r - 1 \quad (12.3)$$

on sähköinen susceptiivisuus (engl. electric susceptibility).

12.1. Vapaa atomi

Tarkastellaan sähkökentän aiheuttamaa polarisaatiota ensin vapaassa atomissa. Tällöin atomin elektroniverho deformoituu sähkökentän suunnassa sekä ydin ja elektroniverhon painopisteet siirtyvät siten, että ne muodostavat ulkoisen kentän suuntaisen sähköisen dipolin.

Muodostuva sähköinen dipolimomentti on

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= \alpha \varepsilon_0 \mathbf{E}_{\text{loc}} \\ &= \alpha \varepsilon_0 \mathbf{E}_0,\end{aligned}\quad (12.4)$$

missä α on kentästä riippumaton polarisoituvuus ja \mathbf{E}_{loc} on ns. lokaali eli paikallinen kenttä. Atomin tapauksessa $\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0$.

Yksinkertaisimmassa approksimaatiossa oletetaan, että atomin elektroniverho säilyy pallomaisena vain siirtyen ytimen suhteen vektorin \mathbf{d} verran. Tällöin tasapainotilanteessa ulkoisen sähkökentän varauksia erottava voima on yhtäsuuri kuin varausten välinen sähköstaattinen Coulombin voima. Oletetaan elektroniverho vielä a -säteiseksi homogeeniseksi varausjakautumaksi, jolloin sen tiheys on $\rho = Ze / 4/3\pi a^3$, ja tasapainoehto voidaan kirjoittaa muotoon

Vapaassa atomissa polarisoituvuuden määrää siis atomin koko (tilavuus).

Polarisaation synnyttämä atomaarinen tai molekulaarinen dipoli on hyvin pieni verrattuna molekyylien permanentteihin dipolimomentteihin. Myös ulkoiset ja aineessa olevat makroskooppiset kentät ovat pieniä verrattuna permanenttien dipolien sisäisiin kenttiin. Sen vuoksi on syytä tarkastella erikseen keskimääräistä makroskooppista sähkökenttää ja atomitason lokaalia kenttää.

12.2. Lokaali Lorentz-kenttä

Kun homogeeninen eristekide on ulkoisessa sähkökentässä \mathbf{E}_0 , niin eristeen sisällä kenttä on ulkoista kenttää pienempi polarisaation kiteen pinnalla synnyttämien varausten depolarisaatiokentän

$$- N'\mathbf{P}/\varepsilon_0$$

vuoksi. Tässä N' on kiteen muodosta riippuva geometrinen tekijä.

Siten makroskooppinen kenttä kiteen sisällä on

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - N'\mathbf{P}/\varepsilon_0, \quad (12.9)$$

missä yhtälön (12.2) mukaan

$$\mathbf{P} = \kappa \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (12.10)$$

Jaetaan atomitason lokaali kenttä lähi- ja keskimääräiseen (kauko-)kenttään

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{far}} + \mathbf{E}_{\text{near}}, \quad (12.11)$$

missä \mathbf{E}_{far} -kentässä esiintyy vain kiteen muodon tai aineen monimutkaisen (kide)rakenteen aiheuttamia poikkeamia homogeenisesta makroskooppisesta kentästä. Oletetaan sen vuoksi, että $\mathbf{E}_{\text{far}} = \mathbf{E}$.

Lähikenttää voidaan arvioida tekemällä polarisoituneeseen eristeeseen pallomainen kolo. Tällöin depolarisaatiokentän tapaan kolossa on kenttä

$$+ N\mathbf{P}/\epsilon_0 = \mathbf{P}/3\epsilon_0.$$

Siten kolossa oleva kenttä on

$$\mathbf{E}_{\text{kolo}} = \mathbf{E}_{\text{far}} + \mathbf{P}/3\epsilon_0 = \mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0 \quad (12.12)$$

tai atomiin vaikuttava lokaali kenttä vastaavasti

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0. \quad (12.13)$$

Tätä sanotaan lokaaliksi Lorentzin kentäksi.

12.3. Clausius–Mossotti-yhtälö

Kun lokaalissa kentässä \mathbf{E}_{loc} polarisoituneiden atomien kokonaislukumäärä on N , on polaroituma

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= N\mathbf{p} = N\alpha\epsilon_0\mathbf{E}_{\text{loc}} \\ &= N\alpha\epsilon_0(\mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0). \end{aligned}$$

Siten

Yhtälön (12.2) mukaan $\mathbf{P} = \kappa\epsilon_0\mathbf{E}$, joten

Siten

$$N\alpha = 3(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2). \quad (12.15)$$

Jos aine koostuu erilaisista atomeista α_i , jota kutakin on N_i kappaletta, niin

$$\sum_i N_i\alpha_i = 3\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}. \quad (12.16)$$

Tämä on Clausius–Mossotti-yhtälö.

Jos staattiselle polarisoituvuudelle johdettu Clausius–Mossotti-yhtälö yleistetään myös optisilla taajuuksilla oskilloiville sähkömagneettisille kentille, siis valolle, niin yhtälön (6.46) mukaan

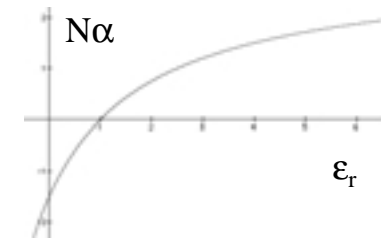
$$N^2 = \epsilon_r. \quad (12.17)$$

Sillä edellytyksellä, että polarisoituvuus yhtälössä (12.16) on esim. elektronista alkuperää ja kykenee seuraamaan optisten taajuuksien oskillointia, voidaan (12.16) kirjoittaa ns.

Lorenz–Lorentz-yhtälöksi

$$\sum_i N_i\alpha_i = 3\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}. \quad (12.18)$$

Staattisen kentän ja optisilla taajuuksilla oskilloivan kentän permittiivisyyksiä merkitään usein symboleilla $\epsilon_r(0)$ ja $\epsilon_r(\infty)$.



12.4. Permittiivisyyden taajuusriippuvuus

Tarkastellaan seuraavaksi erilaisista polarisaatiomekanismeista johtuvia permittiivisyyden taajuusriippuvuuksia.

12.4.1. Elektroninen polarisoituvuus

Keveiden elektronien mukautuminen oskilloivaan sähkökenttään on nopeaa. Siten ne polarisoituvat helposti suurilla taajuuksilla kentän kuitenkään absorboitumatta. Eriste on läpinäkyvä myös matalamilla taajuuksilla, koska eristeen elektronit ovat "kiinni" atomeissa ja atomien välisissä sidoksissa. Riittävän korkeilla taajuuksilla eli suurilla sm-säteilyn kvantin energioilla eristekin tietysti absorboi kentän energiaa elektroniin transiitioihin.

Oletetaan, että eristeen elektronit ovat sitoutuneet atomeihin/sidoksiin harmonisin voimin $-k \mathbf{x} = -m\omega_i^2 \mathbf{x}$. Tällöin elektronien liikeyhtälö (ilman mitään vaimennustermejä) on

$$m \ddot{\mathbf{x}} + m\omega_i^2 \mathbf{x} = 0. \quad (12.20)$$

Jos sm-kenttä $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ vaikuttaa, niin elektronien liikeyhtälö tulee muotoon

$$m \ddot{\mathbf{x}} + m\omega_i^2 \mathbf{x} = -e\mathbf{E},$$

joka voidaan ratkaista yritteellä

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 e^{i\omega t}.$$

Sijoittamalla tämä liikeyhtälöön saadaan

Ja koska $\mathbf{p} = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}$, niin

$$\alpha(\omega) = e^2 / [\epsilon_0 m (\omega_i^2 - \omega^2)]. \quad (12.21)$$

Vastaava kvanttimekaaniikan avulla saatu lauseke on

$$\alpha(\omega) = e^2 / \epsilon_0 m \sum_i f_i / (\omega_i^2 - \omega^2), \quad (12.22)$$

missä f_i ovat verrannollisia elektronien transiitotodennäköisyyksiin energialla $\hbar\omega_i$. Siten polarisoituvuus $\alpha(\omega)$ on pieni, jos alin transiitioenergia $\hbar\omega_i$ on suuri ja päin vastoin, alueella $\omega < \omega_i^{\text{alin}}$, ks. kirjan taulukko 12.1.

12.4.2. Ionipolarisoituvuus

Ionikiteisissä materiaaleissa, sellaisissa kuin NaCl, KCl, jne., staattinen tai pienitaajuinen sähkökenttä polarisoi kiteen atomaarista rakennetta, tavallaan ionipareja. Ionien liike on hidasta elektronien liikkeeseen verrattuna, joten niiden resonanssitaajuudet ja absorptio tapahtuvat paljon pienemmillä taajuuksilla kuin elektronien, tyypillisesti infrapuna-alueella.

Pitkittäiset (LO) ja poikittaiset (TO) optiset moodit

Optisten hilavärähtelyjen (fononien) taajuudet ovat valon taajuuden luokkaa ja vastakkaismerkkisten ionivarausten liikkeet ovat vastakkaissuuntaisia. Poikittainen sm-kenttä kytkeytyy vain poikittaiseen värähtelymoodiin (transverse optical, TO), mutta ei pitkittäiseen (longitudinal optical, LO).

Koska valon aallonpituus on hyvin pitkä, on siihen kytkeytyvien fononien aaltovektori hyvin pieni, $\mathbf{q} \approx 0$ ja samanmerkkiset ionivaraukset liikkuvat samassa tahdissa. Kun tarkastellaan tilavuutta V , jossa on N ioniparia, sen polarisaatio on

$$\mathbf{P} = [Nn_0e/V] (\mathbf{u} - \mathbf{v}). \quad (12.23)$$

Jos oletetaan ionien välille harmoninen voima $-C\mathbf{r}$ ja niihin vaikuttavan lokaali sähkökenttä \mathbf{E}_{loc} , tulee liikeyhtälöksi

Yhtälöstä (12.23) saadaan nyt

$$-\omega^2 \mathbf{P} = \Omega_p^2 \epsilon_0 \mathbf{E}_{loc} - (C/M) \mathbf{P} \quad (12.29)$$

LO-moodi

Tarkastellaan pitkittäisiä aaltoja levymäisten kerroksien läpi, jolloin depolarisaatiotekijä $N' = 1$. Silloin

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{P}/\epsilon_0 \quad (12.30)$$

ja yhtälöstä (12.13) seuraa

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0 = \mathbf{E}_0 - 2/3 \mathbf{P}/\epsilon_0. \quad (12.31)$$

Koska pitkittäisiä sm-aaltoja ei ole, tällaisen aallon edetessä $\mathbf{E}_0 = 0$ ja

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = -2/3 \mathbf{P}/\epsilon_0. \quad (12.32)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (12.29) saadaan

$$-\omega^2 \mathbf{P} = -2/3 \Omega_p^2 \mathbf{P} - (C/M) \mathbf{P},$$

josta

$$\omega^2 = \omega_L^2 = C/M + 2/3 \Omega_p^2. \quad (12.34)$$

TO-moodi

Poikittaisen sm-kentän vaikuttaessa

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0. \quad (12.31)$$

Kun tämä sijoitetaan yhtälöön (12.29) saadaan

$$-\omega^2 \mathbf{P} = \Omega_p^2 \epsilon_0 (\mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0) - (C/M) \mathbf{P}. \quad (12.36)$$

Ominaistaajuus $\omega = \omega_T$ saadaan, kun $\mathbf{E} = 0$, jolloin

$$\omega^2 = \omega_T^2 = C/M - 1/3 \Omega_p^2. \quad (12.37)$$

Nähdään siis, että $\omega_T < \omega_L$ ja $\omega_T^2 + \Omega_p^2 = \omega_L^2$.

Suskeptiivisuus voidaan kirjoittaa yhtälöstä (12.36),

$$-\omega^2 \mathbf{P} = \Omega_p^2 \epsilon_0 (\mathbf{E} + \mathbf{P}/3\epsilon_0) - (C/M) \mathbf{P}$$

13. Suprajohtavuus

Monien alkuainemetallien ja lukuisten seosteiden ja yhdisteiden stabiili tila on hyvin alhaisissa lämpötiloissa *suprajohdetila* eli S-tila, jossa aine **menettää sähköisen resistiivisyytensä**. Korkeammissa lämpötiloissa aineen sanotaan olevan normaalitilassa eli N-tilassa. Aineita, joilla on suprajohdetila sanotaan suprajohteiksi (engl. superconductor). Suurten paineiden alaisina tai ohuina kalvoina saadaan S-tilaan useat sellaisetkin aineet, jotka eivät muuten ole suprajohteita.

Suprajohtavan elohopean resistiivisyyden ($\rho = 0$) häviämisen havaitsi H. Kammerlingh Onnes vuonna 1911. S-tilassa olevan aineen resistiivisyys ei ole ainoastaan mitättömän pieni, vaan todella nolla tarkimpienkin mittausten mukaan. Vuosikausia jatkuneissa kokeissa on todettu suprajohderenkaassa kulkevan sähkövirran vaimenemista kuvaavan aikavakion arvoksi ainakin 10^5 vuotta.

Suprajohteiden toinen merkittävä ominaisuus on W. Meissnerin ja R. Ochsenfeldin vuonna 1933 havaitsema **täydellinen diamagneettisuus** ($\chi = -1$, $\mu_r = \chi + 1 = 0$). Sen voidaan ajatella olevan seurausta suprajohteeseen helposti indusoituvista virroista, jotka kumoavat aineeseen tunkeutuvan ulkoisen magneettivuon tiheyden.

Suprajohde siirtyy S-tilaan transitiolämpötilassa T_c , joka riippuu mahdollisesti läsnäolevasta magneettikentästä,

$$B_c = B_{c0} (1 - T^2/T_c^2).$$

Alkuaineista korkein transitiolämpötila on niobilla (Nb), jolla $T_c = 9.2$ K. Useat alkuaineet, joilla ei esiinny spontaania järjestysmagnetismia, ovat suprajohteita, ks. kuva 13.1.

Yhdisteistä korkeimmat transitiolämpötilat ($T_c > 100$ K) on havaittu ns. uusilla eli *korkean lämpötilan suprajohteilla* (engl. high- T_c superconductor), jotka ovat kiderakenteeltaan monimutkaisia oksideja. Sellaisen löysivät ensimmäisinä vuonna 1986 J.G. Bednorz ja K.A. Müller. Ensimmäiset löydetyt olivat tyypillisesti kuparioksiedeja ja muotoa $La_{2-x}A_xCuO_4$, missä A on maa-alkalimetalli.

Suprajohteen N–S-transitiossa aineen monet ominaisuudet säilyvät muuttumattomina, esim. kiderakenne, hilavakio ja optinen heijastuskerroin. Toiset taas, kuten ominaislämpö ja lämmönjohtokyky, muuttuvat dramaattisesti. Mielenkiintoista on se, että suurilla erilliskiteillä S–N-transitio on hyvin terävä, kun taas saman aineen monikiteisillä muodoilla se ei ole niin terävä, ks. kuva 13.2.

Korkean lämpötilan suprajohteiden suprajohtavuudelle ei ole vielä teoreettista selitystä, mutta "perinteisten" eli vanhojen suprajohteiden S-tila voidaan ymmärtää ns. *BCS-mallin* (Bardeen–Cooper–Schrieffer) avulla. Sen mukaan elektronit muodostavat aineen S-tilassa ns. *Cooperin pareja*, jotka toimivat varauksenkuljettajina siroamatta fononeista tai kiteen epäpuhtauksista. Kaksi elektronia sitoutuu Cooperin pariaksi kidehilan atomien relaksaation välittämän vuorovaikutuksen avulla. Tämä paljastuu mm. siitä, että aineen transitiolämpötilalla ja kiteen atomien massoilla on riippuvuus

$$T_c M^{1/2} = \text{vakio.} \quad (13.1)$$

Kidehilan välittämän vuorovaikutuksen kantama, ns. *koherenssipituus*, on luokkaa μm .

13.1. Meissner-ilmiö

Tarkastellaan ensin täydellistä johdetta, jonka resistiivisyys on nolla.

Magneettivuontiheydelle täydellisessä johteessa saadaan siis ehto

$$\nabla^2 \frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{ne^2\mu}{m} \frac{d\mathbf{B}}{dt}. \quad (13.2)$$

Tämä voidaan kirjoittaa myös muotoon

$$\nabla^2 \frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{\omega_s^2}{c^2} \frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{d\mathbf{B}}{dt}, \quad (13.3)$$

missä $\omega_s^2 = c^2\mu ne^2/m = ne^2/\epsilon m$ [$c^2\mu\epsilon = 1$] on plasmataajuuden neliö ja $\lambda_L = c/\omega_s$.

Tarkastellaan tämän differentiaaliyhtälön ratkaisua, kun reunaehtona on täydellisen johteen pinnalla tunnettu $d\mathbf{B}(0)/dt$. Ratkaisu on silloin

$$d\mathbf{B}(z)/dt = d\mathbf{B}(0)/dt \exp(-z/\lambda_L), \quad (13.4)$$

missä z-akselin suunta on pinnasta sisään päin sitä vastaan kohtisuoraan suuntaan. Parametri λ_L on ns. tunkeumasyyvyys tai London-tunkeuma, joka on tyypillisesti luokkaa 10^{-8} m.

Saadusta ratkaisusta

nähdään, että lukunottamatta tunkeumasyyvyyden määräämää ohutta tunkeumakerrosta magneettivuontiheys ei voi muuttua täydellisen johteen sisällä.

Jos suprajohteen S-tila olisi täydellinen johde, säilyttäisi se N-tilassaan olevan magneettivuontiheyden S-tilaan muuttumisensa jälkeen. Näin ei kuitenkaan tapahdu, vaan N-S-transitiossa aineessa oleva magneettivuontiheys aina häviää kokonaan, ohutta tunkeumakerrosta lukuunottamatta.

13.2. Täydellinen diamagnetismi ja S-tilan stabiilisuus

Täydellisen diamagneetin

$$\mu_r = 0,$$

jolloin

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M} = 0 \quad (13.6)$$

ja

$$\kappa = -|\mu_0 \mathbf{M}| / |\mathbf{B}_0| = -1, \quad (13.7)$$

josta $\mathbf{M} = -\mathbf{B}_0 / \mu_0$.

Ulkoisen magneettikentän \mathbf{B}_0 voidaan ajatella indusoivan täydellisesti diamagneettiseen aineeseen virtoja, jotka kumoavat ulkoisen magneettikentän, jolloin $\mathbf{B} = 0$.

Tarkastellaan täydellisen diamagneetin ja suprajohteen stabiilisuutta Gibbsin vapaan energian $G(\mathbf{B}_0, T)$ avulla. Jos aine ei vuorovaikuttaisi magneettikentän kanssa, niin normaalitilassa

$$G_N(\mathbf{B}_0, T) = G_N(0, T). \quad (13.8)$$

Täydellisen diamagneetin tai suprajohteen vuorovaikutusenergia taas on $-\int_0^{\mathbf{M}} \mathbf{B}_0 \cdot d\mathbf{M} = B_0^2 / 2\mu_0$. Niinpä S-tilassa

$$G_S(\mathbf{B}_0, T) = G_S(0, T) + B_0^2 / 2\mu_0. \quad (13.9)$$

Jos kenttä kasvaa kriittiseen arvoonsa $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_c$, niin transition tapahtuessa

$$G_S(\mathbf{B}_c, T) = G_S(0, T) + B_c^2 / 2\mu_0.$$

Toisaalta transition tapahtuessa täytyy N- ja S-tilojen vapaiden energioiden olla samoja, joten

$$G_S(0, T) + B_c^2 / 2\mu_0 = G_N(\mathbf{B}_c, T) = G_N(0, T). \quad (13.10)$$

Tästä seuraa, että

$$G_S(0, T) = G_N(0, T) - B_c^2 / 2\mu_0 \quad (13.11)$$

ja absoluuttisessa nollassa edelleen

$$G_S(0, 0) = G_N(0, 0) - B_{c0}^2 / 2\mu_0. \quad (13.12)$$

Kriittinen kenttä lämpötilan funktiona, $B_c = B_c(T)$, kuvaa siis S- ja N-faasien tasapainoa.

Kun $B_0 > B_c$, niin N-tila on stabiilimpi, ja kun $B_0 < B_c$, niin vastaavasti S-tila on stabiilimpi. S-tilan stabiilisuuden mitta kentässä \mathbf{B}_0 on erotus

$G_S(\mathbf{B}_0, T) - G_N(0, T)$, joka yhtälöiden (13.9) ja (13.10) avulla antaa

$$G_S(\mathbf{B}_0, T) = G_N(0, T) - (B_c^2 - B_0^2) / 2\mu_0. \quad (13.13)$$

13.3. Ominaislämpö

Magnetoituvan aineen Gibbsin vapaa energia kentässä \mathbf{B}_0 on

$$G = U - TS + PV - \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{M} \quad (13.14)$$

ja toisaalta

$$dU = T dS - P dV + \mathbf{B}_0 \cdot d\mathbf{M}. \quad (13.15)$$

Yhtälöstä (13.14) saadaan

$$dG =$$

Sadaan siis

$$dG = -S dT + V dP - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_0. \quad (13.16)$$

Siis, S- ja N-tilojen ominais-
lämpöjen erotus lämpötilassa
 T_c , kun $B_c = 0$, on

$$(C_S - C_N)_{T_c} = T_c / \mu_0 (dB_c/dT)^2. \quad (13.19)$$

Tästä voidaan päätellä transi-
tiolämpötilassa T_c tapahtuvan
N–S-transition aiheuttama
epäjatkuvuus suprajohteen
ominaislämmössä.

Kun $\mathbf{B}_0 = 0$, N–S-transitiossa G ja dG/dT ovat jatkuvia, mutta d^2G/dT^2 on epäjatkuvuus, mistä ominaislämmön epäjatkuvuus johtuu. Koska dG/dT on jatkuva transiitioon ei liity latenttia lämpöä. Tällaista transitiota sanotaan 2. kertaluvun transitioksi, joka liittyy tietynlaiseen sisäisen järjestyksen muutokseen.

Tavallisiin faasitransitioihin liittyy sisäisen rakenteellisen (hila)järjestyksen muutos ja sen vuoksi myös latenttilämpö. Sellaisia sanotaan 1. kertaluvun transitioksi.

Kun N–S-transitio tapahtuu ulkoisessa kentässä, $\mathbf{B}_0 \neq 0$, dG/dT on epäjatkuvuus ja transiitio 1. kertalukua.

13.4. Londonin yhtälö

Palataan tarkastelemaan Meissner-ilmiötä, josta saatiin tulos

$$d\mathbf{B}(z)/dz = d\mathbf{B}(0)/dz \exp(-z/\lambda_L), \quad (13.4)$$

missä $\lambda_L^2 = m / ne^2\mu_0$, olettamalla täydellinen johtavuus:
 $d\mathbf{v}/dz = -e\mathbf{E}/m$ ja $\mathbf{J} = -nev$, joista seuraa

$$ne^2\mathbf{E} / m = -ne d\mathbf{v}/dz = d\mathbf{J}/dz. \quad (13.20)$$

Koska

Siten

$$\nabla \times \mathbf{J} = -ne^2/m \mathbf{B}. \quad (13.21)$$

Tämä on Londonin yhtälön eräs muoto (F. London ja H. London, 1935).

Kun $d\mathbf{D}/dt = 0$,

$$\mu\mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{B} \quad (13.22)$$

(Amperen laki), niin (13.21) perusteella

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = -\mu n e^2 / m \mathbf{B}.$$

Tästä saadaan

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu n e^2 / m \mathbf{B} = \lambda_L^{-2} \mathbf{B}, \quad (13.23)$$

josta ratkaistuna

$$\mathbf{B}(z) = \mathbf{B}(0) \exp(-z/\lambda_L).$$

Toisaalta yhtälön (13.21) perusteella voidaan kirjoittaa, että

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{J}) = -n e^2 / m \nabla \times \mathbf{B} = -n e^2 / m \mu \mathbf{J}.$$

Tästä saadaan

$$\nabla^2 \mathbf{J} = \mu n e^2 / m \mathbf{J} = \lambda_L^{-2} \mathbf{J}, \quad (13.24)$$

josta ratkaistuna

$$\mathbf{J}(z) = \mathbf{J}(0) \exp(-z/\lambda_L).$$

Siis magneettikenttä ja sähkövirrat tunkeutuvat vain suprajohteen pintakerrokseen (mikä todettiin aikaisemmin magneettikentän muutokselle).

Ottamalla käyttöön vektoripotentiali \mathbf{A} Coulombin mitassa

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \text{kun } \nabla \cdot \mathbf{A} = 0,$$

voidaan Londonin yhtälö (13.21) kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{J} = -n e^2 / m \mathbf{A}. \quad (13.25)$$

Parametria λ_L sanotaan Londonin tunkeutumispituudeksi ja kokeellisesti sen havaitaan olevan suurempi kuin $(m / n e^2 \mu)^{1/2}$. Edellisiä tuloksia ja niiden seurauksia ovat

(a) Ulkoisen magneettikentän tunkeutumissyvyys suprajohteeseen on λ_L . Suprajohte ei siis ole aivan täydellinen diamagneetti.

(b) Sähkövirtojen tunkeutumissyvyys suprajohteeseen on myös λ_L .

(c) Edellisten perusteella suprajohtavuus voitaisiin selittää sellaisten varauksenkuljettajien avulla, jotka olisivat "kondensoituneet" alimpaan energiatilaan. Alimmassa tilassa varauksenkuljettajien liikemäärä on likimain nolla, jonka vuoksi ne eivät myöskään siirrä. Toisaalta Heisenbergin epätarkkuusperiaatteen mukaan ne ovat tällöin delokalisoituneet koko kiteeseen eikä ulkoinen kenttäkään muuta niiden tilaa (rigid wavefunction picture).

(d) Jos S-tilassa olevassa suprajohteessa on reikä, jonka läpi kulkee magneettikenttä, kiertää sen ympäri Amperen lain mukainen virta. Edellä mainittujen delokalisoituneiden reikää kiertävien elektroniaaltojen yksikäsitteisyydestä johtuen on reikää kiertävä virta kvantittunut ja sen seurauksena myös reiän läpi kulkeva magneettivuon. Vuon kvantti on

$$\phi_0 = h/q, \quad (13.26)$$

missä h on Planckin vakio ja q on varauksenkuljettajan varaus.

13.5. Koherenssipituus

Edellä esitetty Londonin teoria suprajohteille on lokaalinen, sen mukaan esim. virta paikassa \mathbf{r} riippuu vektoripotentialin arvosta vain samassa paikassa \mathbf{r} ,

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -ne^2/m \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (13.25)$$

Tunkeutumissyvyyden kokeellisten havaintojen tulkinnasta voidaan kuitenkin päätellä, että suprajohtavuus ei ole em. tavalla lokaali ilmiö. Havaittu tunkeutumissyvyys voi olla merkittävästi suurempi kuin Londonin tunkeutumissyvyys $\lambda_L = (m / ne^2\mu)^{1/2}$.

Ginzburg–Landau-teorian mukaan suprajohtavuus ei ole lokaali ilmiö, vaan ns. *koherenssipituuden* ξ määräämän kokoisien alueen ominaisuus. Puhtaiden alkuaineiden S-tilassa koherenssipituus voi olla jopa suuruusluokkaa 10^{-4} cm. Suprajohtavuuden mikroskooppisessa BCS-teoriassa koherenssipituus liittyy varauksenkuljettajina toimivien ns. Cooperin parien kokoon.

13.6. Suprajohteiden lajijako

Koherenssipituuden ξ ja tunkeutumissyvyyden λ keskinäisen suuruuden mukaan suprajohteet jaetaan kahteen lajiin. Riippuen aineen em. parametrien keskinäisestä suuruudesta S-tilan pintaenergia on joko positiivinen tai negatiivinen.

Laji I (eli tyyppi I): $\xi > \lambda$

S-tilan pintaenergia on positiivinen, josta seuraa, että S- ja N-tilojen välinen rajapinnan pinta-ala pyrkii minimoitumaan. Sen vuoksi lajin I suprajohteiden S-tila on tyypillisesti koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan homogeeninen. Se on täysin diamagneettinen ohutta tunkeumakerrosta lukuunottamatta.

Lajin I suprajohteille on tyypillistä jyrkkä transiatio lämpötilan T_c tai kentän B_c kohdalla.

Laji II (eli tyyppi II): $\xi < \lambda$

S-tilan pintaenergia on negatiivinen, josta seuraa, että S- ja N-tilojen välinen rajapinnan pinta-ala pyrkii maksimoitumaan.

Sen vuoksi lajin II suprajohteiden S-tila voi olla koostumukseltaan heterogeeninen tietyissä olosuhteissa. Vakiolämpötilassa T_c :n alapuolella S-tilalla on kaksi kynnyksenttää, B_{c1} ja B_{c2} , joiden välisellä alueella esiintyy N- ja S-tilojen sekatila.

Sekatilassa S- ja N-tilojen välinen rajapinta on suuri, kun aine on asetunut geometrisesti säännönmukaiseen kentän suuntaisten "vorteksin" muodostamaan rakenteeseen.

13.7. BCS-teoria

Suprajohteiden S-tilan elektroniominaislämpöä koskevat havainnot viittasivat siihen, että niissä esiintyy puolijohteiden elektroni–aukkoparien kaltaisia hiukkaspereja. L.N. Cooper osoitti, että kaksi Fermi-energian yläpuolelle viritettyä elektronia voivat kytkeytyä hiukkaspereksi, jos ne kokevat attraktiivisen vuorovaikutuksen riippumatta siitä kuinka heikko tuo vuorovaikutus on. Tällaisen parin, ns. Cooperin parin, kokonais-spin häviää ja se on stabiilein silloin kun sen painopiste on levossa eli elektronien aaltovektorit ovat yhtä suuret, mutta vastakkaisuuntaiset. Cooperin pari voi liikkua, kunhan sen kinettinen energia ei ylitä parin sidosenergiaa, jolloin pari hajoisi.

J. Bardeen, L.N. Cooper ja J.R. Schrieffer esittivät vuonna 1957 suprajohtavuuden ns. BCS-teorian, joka perustuu Cooperin pareihin varauksenkuljettajina. Teoria on sillä tavoin yleinen, ettei siinä oleteta mitään elektronien välisen attraktiivisen vuorovaikutuksen alkuperästä.

Transitiolämpötilan T_c riippuvuus aineen isotooppimassoista viittaa siihen, että hilavärähtelyt eli fononit ovat tekijänä Cooperin parien muodostumismekanismissa. Attraktiivisen elektroni–fononi–elektroni-vuorovaikutuksen voidaan ajatella syntyvän siten, että toisen elektroniaallon ajatellaan sijoituvan energialtaan edullisesti ensimmäisen elektroniaallon polarisoimaan ionivarausten jakautumaan. Tämä vuorovaikutus on suurin sellaisten elektronien välillä, joiden spinit ja aaltovektorit ovat vastakkaiset.

13.8. Cooperin parit

S-tilassa olevan metallin tyypillisesti noin 10^{23} elektronista/cm⁻³ luokkaa 10^{20} elektronia/cm⁻³ muodostaa Cooperin pareja. Pareja muodostavat elektronit, joiden aaltovektorien \mathbf{k}_1 ja \mathbf{k}_2 määräämät tilat ovat miehitettyjä. Fononivuorovaikutuksen myötä nämä elektronit virittyvät tiloihin $\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}$ ja $\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$, joiden täytyy siis olla aluksi tyhjiä. Tällaisia virityksiä voi tapahtua vain Fermi-pinnan läheisyydessä sellaisten tilojen välillä, joiden energiaero korkeintaan suuruusluokkaa $\hbar\omega_D$, siis energia-alueella $E_F \pm \hbar\omega_D$. Tällaisten elektronien lukumäärä on noin

$$1/2 \hbar\omega_D N(E_F),$$

missä $N(E_F)$ on tilatiheys Fermi-energialla E_F .

Cooperin parien koko voi olla luokkaa μm , joten hyvin suuren määrän pareja aaltofunktiot ovat "pällekkäin". Tällaisen elektronijoukon kokonaisenergia minimoituu, kun sen kollektiivinen aaltofunktio kirjoitetaan Cooperin parien (viritysten) avulla yksittäisten elektronien tilojen sijaan. Tämä energian minimoituminen on suurempaa kuin pariviritysten vaatima energian lisäys.

13.9. Cooperin parien kondensaatti

S-tilassa olevan aineen johde-elektroneista siis osa muodostaa Cooperin pareja, joiden "sidosenergiaa" merkitään tavallisesti 2Δ , siis Δ / elektroni. Cooperin parit ovat koherentteja siten, että niiden energia ja liikemäärä ovat keskenään samat ja niiden aaltofunktiot ovat samassa vaiheessa. Niiden yhteinen aaltofunktio muodostuu parien aaltofunktioiden tulona, joten pareja voidaan pitää bosoneina ja niiden kollektiivista koherenttia tilaa Bose-kondensaattina. Cooperin parien rikkominen vaatii energiaa 2Δ verran. Muutamien metallien S-tilan Cooperin parien sidosenergioita on ($T = 0$) annettu oppikirjan taulukossa 13.3.

Suprajohtavuus perustuu edellä kuvatun koherentin kondensaatin dynamiikkaan, jossa kaikkien Cooperin parien täytyy käyttäytyä samalla tavalla toistensa kanssa. Magneettikenttä B_{c0} hajottaa Cooperin parit ja saman tekee myös supravirta, joka riittää indusoimaan kentän B_{c0} .

Kun S-tilassa olevan aineen lämpötila kohoaa kohti kriittistä lämpötilaa T_c , pienenee 2Δ kohti nollaa. BCS-teorian mukaan

$$T_c = \theta_D \exp[-1 / (V N(E_F))], \quad (13.28)$$

missä V on elektroni–fononi-vuorovaikutuksen voimakkuus, kun $V N(E_F) \ll 1$. Tällöin $T_c \ll \theta_D$.

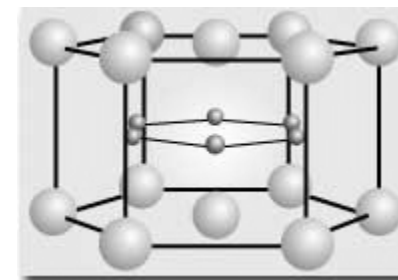
Lisäksi

$$2\Delta \approx 3.53 k_B T_c, \quad (13.30)$$

kun $T = 0$ K.

Eräs perinteinen, äskettäin löydetty suprajohde on

MgB_2 , $T_c = 39$ K.



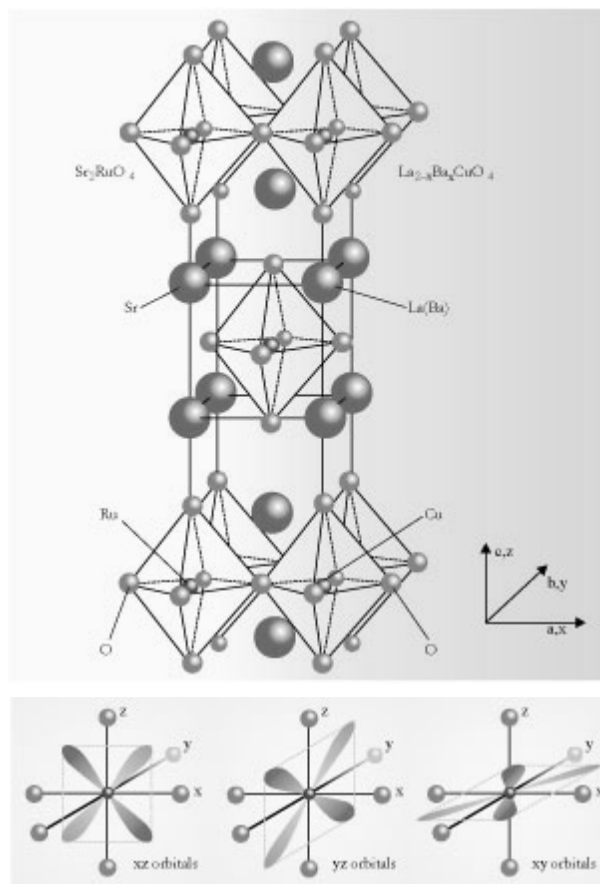
13.15. "High- T_c "-suprajohteet

Electrons need help to form superconducting pairs. In conventional superconductors, lattice vibrations push the electrons together into the superconducting state.

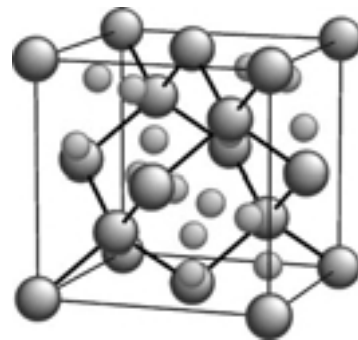
In exotic superconductors and those with a high superconducting transition temperature T_c , magnetic fluctuations (or spin fluctuations) are believed to play the pander's role.

Muita aikaisemmin ehdotettuja mekanismeja:

Strontium ruthenate (Sr_2RuO_4) forms a layered perovskite structure. As shown in the upper panel, the crystal's RuO_2 layers are separated by Sr layers, and each Ru ion is enclosed in an octahedral cage of oxygen ions. The same structure is also found in La_2CuO_4 , which is the parent compound of the high- T_c superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Despite their structural similarity, the ruthenate and the cuprate have very different electronic properties: Sr_2RuO_4 is strongly metallic and a superconductor at low temperature, whereas La_2CuO_4 is an antiferromagnetic insulator. The lower panel shows the configuration of the orbitals responsible for the superconductivity of Sr_2RuO_4 , namely, the 4d t_{2g} orbitals.



The zirconium atoms (violet) in the newly discovered ferromagnetic superconductor ZrZn_2 form a tetrahedrally coordinated diamond structure amid the zinc atoms (red).



Magnetic fluctuations are strongest when magnetic order is about to form or disappear, a point known as the quantum critical point. There, electron spins are wobbliest and the spin fluctuations have the lowest frequencies: the lower the frequency, the stickier the pairing. If you're looking for superconductivity in a magnetic material, the vicinity of the quantum critical point is where you'd start your search. Indeed, many high- T_c superconductors are found poised on the edge of antiferromagnetism.

But you wouldn't expect superconductivity in the magnetic state itself, especially in a ferromagnetic material. Internal magnetic fields tend to twist apart pairs whose spins are antiparallel, such as the s-wave pairs in conventional superconductors and the d-wave pairs in high- T_c superconductors. Pairs with parallel spins, such as the p-wave pairs in strontium ruthenate, would not be twisted apart. But all superconductors, regardless of pairing symmetry, expel magnetic fields. At first glance, ferromagnetism and superconductivity appear mutually hostile.

So it was a surprise, when an alloy of uranium and germanium, UGe_2 , exhibited superconductivity and ferromagnetism simultaneously. Now, a second ferromagnetic superconductor has been found: an alloy of zirconium and zinc, ZrZn_2 (see figure above).

UGe_2 and ZrZn_2 , which both have transition temperatures below 1 K. But these materials, and the others like them waiting to be discovered, offer theorists and experimenters the chance to investigate the interactions of ferromagnetism with superconductivity in an energetically tranquil low-temperature regime. That opportunity could yield clues to understanding another class of material where superconductivity and magnetism interact: the high- T_c superconductors.

14. Pintafysiikkaa

14.1. Johdanto

Bulk-rakenteet ja niiden fysikaaliset ominaisuudet perustuvat tyypillisesti kolmiulotteisen avaruuden jatkuvuuteen ja kidehilan jaksollisuuteen. Pinnoilla symmetria on alhaisempi ja jaksollisuuskin yltää parhaimmillaan vain kahteen ulottuvuuteen. Pintojen ja bulk-rakenteiden tarkasteluissa pyritään käyttämään kuitenkin samanlaisia käsitteitä.

Hieman pelkistään voidaan sanoa, että pintailmiöt ovat kolmiulotteisen jatkuvuuden rikkoutumisen seurausta. Näin voidaan luonnehtia mm. elektronien Shockley-tiloja.

14.2. Kaksidimensioiset Bravais-hilat

Taulukko 14.1. Symmetriaryhmien lukumäärät 2- ja 3-ulotteisissa kiteissä.

Dimensio	Bravais-hiloja	Avaruusryhmiä	Pisteryhmiä
3	14	32	230
2	5	10	17

14.3. Pinnan rakenne ja sen määrittäminen

Pinnat määritellään niitä vastaavien kidetasojen Millerin indekseillä.

Pintojen kokeellisia tutkimusmenetelmiä ovat mm.

14.4. Adsorptio, desorptio, pintadiffuusio, pintakemia ja katalyyysi

OXYGEN CHEMISTRY AT SnO₂ SURFACE

GAS SENSORS

The operation principle of SnO₂ sensors is based on the **reactions of gas molecules with oxygen at the surface**. The surface reactions are monitored through the electrical conductance of the sensor material,

$$G = G_0 \exp[-e(V_S + V_N) / kT].$$

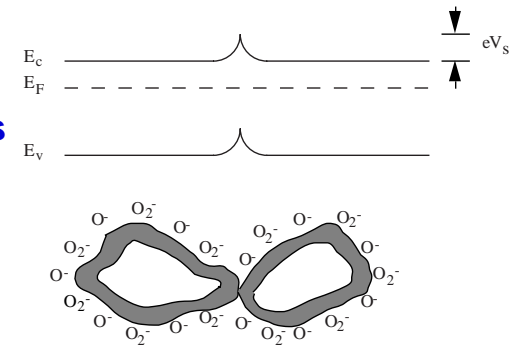


Fig. 1. Schottky barrier at the SnO₂ grain contacts.

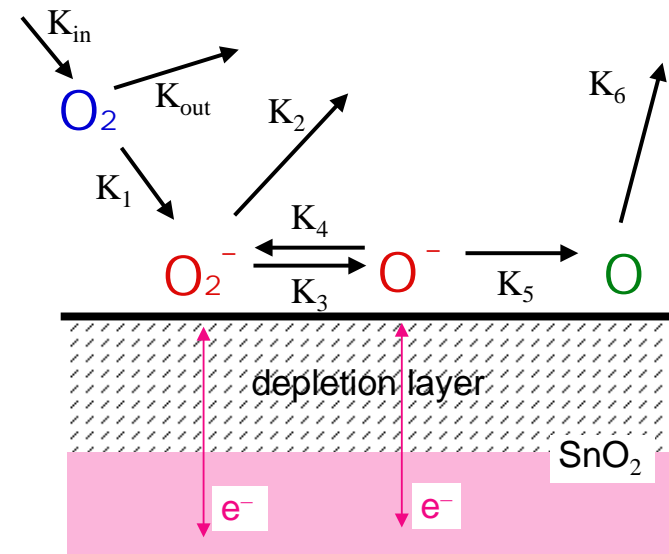


Fig. 2. Surface reactions.

SURFACE REACTIONS

Modelled by rate equations and Monte Carlo simulations, **parameters needed.**

STRUCTURES AND ENERGETICS

with **AB INITIO METHODS**

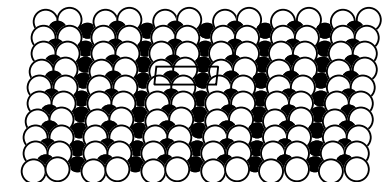


Fig. 3. Reduced surface.