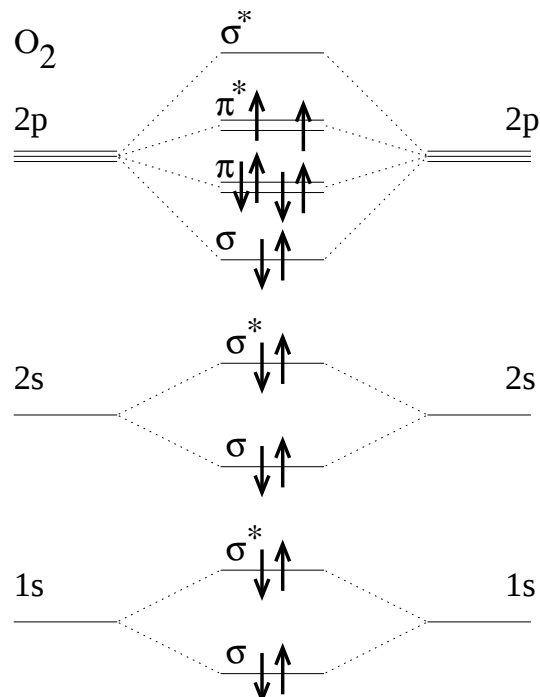


Übungen zur Festkörperphysik I

Lösungen zu Serie 12

1 Sauerstoff

Atomarer Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Das Molekül O_2 kann mit Hilfe des Molekülorbital-Modells befriedigend beschrieben werden.



Die Hund'sche Regel verlangt, dass beim Besetzen der Zustände im anti-bindenden π^* -Molekülorbital (2-fach entartet) mit 2 Elektronen diesselbe Spinrichtung favorisiert wird. Dies bewirkt ein paramagnetisches Verhalten und ist auch verantwortlich für die hohe Reaktivität von Sauerstoff.

2 Para- und Diamagnetismus von Isolatoren und Metallen

- a) Mit $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m}$, $\vec{B} = (0, 0, B)$, $\vec{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$, und der Ladung des Elektrons $q_e = -|e| < 0$ erhält man nach einigen Umformungen (Schrödingergleichung, ohne weitere Potentiale!) und weglassen des vom Magnetfeld unabhängigen Terms für die

Elektronen in einem Atom:

$$\begin{aligned} H_{Atom} &= -\frac{q_e B}{2m} \sum_i [(xp_y - yp_x)_i + 2\hbar S_{z_i}] + \frac{q_e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \\ &= \mu_B B \sum_i [m_{l_i} + 2S_{z_i}] + \frac{q_e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \end{aligned}$$

wobei m_{l_i} die z -Komponente des Bahndrehimpulses vom i -ten Elektron bedeutet, $-l_i \leq m_{l_i} \leq l_i$.

Nimmt man ein zentralsymmetrisches Potential an (das hier sonst gar nicht vorkommt!), so bleiben die Eigenwerte zu $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ gute Quantenzahlen (Russel-Saunders-Kopplung; d.h. keine Spin-Bahn Wechselwirkung). Für $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ gilt dies immer, so dass man mit $m_z g_{\text{Landé}} = \sum_i [l_{z_i} + 2s_{z_i}]$ und $|m_z| \leq J$ schreiben kann:

$$H_{\text{Atom}} = g_{\text{Landé}} \mu_B m_z B + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

Für $B = 1 \text{ T}$ findet man (für die Abschätzung gewählte Größen $g_{\text{Landé}} m_z = -1$ und $(x_i^2 + y_i^2) = a_B^2$):

paramagnetischer Beitrag: $\mu_B \cdot 1 \text{ T} = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \approx 10^{-4} \text{ eV}$

diamagnetischer Beitrag: $\frac{e^2 B^2}{8m} a_B^2 = 6.2 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \approx 10^{-10} \text{ eV}$

Der diamagnetische Beitrag ist also um Größenordnungen kleiner als der paramagnetische $H_{\text{atom}}^{\text{para}}$ und kann somit für $J \neq 0$ vernachlässigt werden! Da der Erwartungswert des paramagnetischen Beitrags $\langle H_{\text{Atom}}^{\text{para}} \rangle = g_{\text{Landé}} \mu_B m_z B \leq g_{\text{Landé}} \mu_B J B$ ist, verschwindet dieser natürlich für $J = 0$ (also für abgeschlossene Schalen!).

- b) Die Magnetisierung ist definiert als $M = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial B}$ und die Suszeptibilität als $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$. Wir schätzen zuerst die diamagnetische Suszeptibilität ab. Mit den Erwartungswerten $\sum x_i^2 = \sum y_i^2 = 1/3 \sum r_i^2$ und der Anzahl Atome N im Volumen V findet man (siehe H_{Atom} von Aufgabe a):

$$\begin{aligned} \chi_d^{\text{core}} &= -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \langle \phi | H_{\text{Elektron}} | \phi \rangle}{\partial^2 H} = -\frac{N}{V} \frac{\mu_0 e^2}{6m} \sum_{\nu=1}^Z \overline{r_{\nu}^2} = -\frac{N}{V} \frac{\mu_0 e^2}{6m} Z a_B^2 \\ &= -\frac{4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{(2 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 6 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} (5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m})^2 \approx -10^{-6} \end{aligned}$$

Die diamagnetische Suszeptibilität ist immer negativ. Das induzierte Moment ist zur Richtung des magnetischen Feldes entgegengesetzt gerichtet, was der Lenz'schen Regel entspricht. Die diamagnetische Suszeptibilität ist proportional zur Summe der Quadrate der Bahnradien. Danach wächst χ_d^{core} mit der Zahl Z der Elektronen im Atom. χ_D^{core} ist nur schwach temperaturabhängig.

Die paramagnetische Suszeptibilität im Limes (siehe z.B. Ashcroft/Mermin im Kapitel *Diamagnetismus und Paramagnetismus*) $\frac{g \mu_B J H}{kT} \ll 1 \rightarrow k_B T \gg 10^{-4} \text{ eV}$ ist

$$\chi_p^{\text{core}} = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{1}{(2 \cdot 10^{-10} \text{ m})^{-3}} \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} (9.3 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2)^2}{0.1 \text{ eV}} \approx 10^{-3}$$

Für Leitungselektronen findet man $\chi_p^{\text{band}} = \mu_o \mu_B^2 D(E_F)$ mit $D(E_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi}$ (in Metallen ist $k_F \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$), und mit $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m}$ erhält man $\chi_p^{\text{band}} \approx 10^{-6}$

Für freie Elektronen ist der diamagnetische Beitrag zur Suszeptibilität gerade gleich $\chi_d^{\text{band}} = -\frac{1}{3}\chi_p^{\text{band}}$, also von der gleichen Grössenordnung aber natürlich negativ. Daraus folgt, dass die nicht vollständig gefüllten Schalen der Ionenrümpfe den dominanten Beitrag zum magnetischen Verhalten eines Materials liefern; vorausgesetzt natürlich, es handelt sich nicht um einen Ferro- oder Antiferromagneten.

- c) **Paramagneten** sind: Alkalimetalle, hier also Lithium und Natrium. Dann natürlich Eisen, Nickel, Gadolinium*, Dysprosium*, Erbium*, jeweils oberhalb ihrer Curie Temperatur. Normalleitendes Aluminium ist paramagnetisch, denn es hat 3 ($2 \cdot 3s$ und $1 \cdot 1p$) Valenzelektronen, weshalb $\chi_p^{\text{band}} > \chi_d^{\text{core}}$ ist.

* gehören zu der Gruppe der seltenen Erden, welche eine nicht abgeschlossene 4f Schale haben. Diese wird durch die Elektronen der abgeschlossenen 5s und 5p Schalen gegen die elektrischen Felder der Nachbarionen des Kristallgitters abgeschirmt. Die Bahnmomente der Elektronen der 4f Schale werden deshalb durch das Kristallfeld nur sehr wenig beeinflusst, und man kann bei der Berechnung der magnetischen Suszeptibilität der Salze der seltenen Erden in sehr guter Näherung von völlig freien Ionen ausgehen. Bei Zimmertemperatur befinden sich die Ionen der meisten seltenen Erden im Grundzustand, in diesem Fall findet man die Quantenzahlen S, L und J mit den Hund'schen Regeln.

Ferromagneten sind: Eisen, Nickel, Cobalt, Gadolinium, Dysprosium, Erbium (unterhalb der Curie Temperatur).

Diamagneten sind: Edelmetalle wie Gold, Kupfer, Silber. *Bemerkung:* Die Ionenrümpfe der Metalle haben häufig abgeschlossene Schalen, ihr Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität ist in diesem Fall diamagnetisch. Der Beitrag der Leitungselektronen ist hingegen paramagnetisch. Da beide Beiträge in der gleichen Grössenordnung $\chi_d^{\text{band,core}}, \chi_p^{\text{band}} \approx 10^{-6}$ liegen, können Metalle primär para- oder diamagnetisch sein.

Neon, ein Edelgas, mit seinen abgeschlossenen Schalen ist, wie viele Isolatoren, ein Diamagnet.

3 Lokalisierte 4f-Elektronen: Sättigungsmagnetisierung bei EuS

- a) EuS kristallisiert in der NaCl Struktur. Somit liegen die Eu-Ionen auf einem fcc Gitter. Eu^{2+} hat sieben 4f-Elektronen, d.h. die f-Schale ist genau halb gefüllt. Gemäss den Hund'schen Regeln ist damit $S = 7/2$. Für eine halbgefüllte 4f-Schale gilt: $L = 0$ und $J = S = 7/2$, somit ist:

$$\begin{aligned} g_J &= \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \\ &= \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)}{2S(S+1)} \\ &= \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2 \end{aligned}$$

- b) $M_{\text{sat}} = N\mu_z = Ng_JJ\mu_B$. Ein fcc-Gitter hat vier Ionen in der kubischen Einheitszelle, also $N = 4N_{\text{EZ}} = 4/a^3$, wobei N_{EZ} die Anzahl der Einheitszellen pro m^3 bedeutet. Daraus folgt: $M_{\text{sat}} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$, gemessen wurde: $1.24 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$
- c) Die Struktur von $\alpha\text{-Fe}$ ist kubisch raumzentriert (bcc). Somit gibt es zwei Eisentome pro Einheitszelle. Der Zellparameter von $\alpha\text{-Fe}$ misst $a_{\text{Fe}} = 0.2866 \text{ nm}$.

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{M_{\text{sat}}}{N} = \frac{M_{\text{sat}}}{2N_{\text{EZ}}} = \frac{M_{\text{sat}}a_{\text{Fe}}^3}{2} = 2.22\mu_B$$

Gemäss den Hund'schen Regeln ist der Grundzustand von Fe^{3+} -Ionen ${}^6S_{5/2}$ und von Fe^{2+} -Ionen 5D_4 . Somit gilt: $g_J(\text{Fe}^{3+}) = 2$ und $g_J(\text{Fe}^{2+}) = 3/2$.

$$\begin{aligned} \mu_S^{\text{calc}} &= g_J(\text{Fe}^{3+})|\vec{J}|\mu_B = g_J(\text{Fe}^{3+})\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 5.9\mu_B \\ \mu_J^{\text{calc}} &= g_J(\text{Fe}^{2+})|\vec{J}|\mu_B = g_J(\text{Fe}^{2+})\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 6.7\mu_B \end{aligned}$$

Beide Konfigurationen ergeben ein deutlich grösseres Moment, als im Experiment gemessen wird. Das magnetische Moment eines freien (resp. paramagnetischen) Fe-Atoms ist nicht zu verwechseln mit dem effektiven magnetischen Moment pro Fe-Atom in ferromagnetischem Eisen! Siehe dazu "Sättigungsmagnetisierung" im Kapitel "Ferro- und Antiferromagnetismus" von Kittel oder Ashcroft & Mermin.