

### 13 Übungsblatt Festkörperphysik

#### 13.1 (Grundzustand und Magnetismus von Übergangs- und Seltene-Erd-Elementen)

a)

Es ist zu zeigen, dass für die Brillouin-Funktion gilt:  $B_J(x) = 1$  für  $x \rightarrow \infty$ . Wir betrachten die Brillouin-Funktion:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2(J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right).$$

Betrachten wir den  $\coth$ , für diesen gilt:

$$\coth(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}},$$

wobei wir für  $x \rightarrow \infty$  sofort sehen, dass dieser gegen 1 streben wird, da die  $e^{-x}$  Terme sehr schnell gegen 0 streben und somit vernachlässigt werden können und  $\frac{e^x}{e^x} = 1$  gilt. Setzen wir dies ein, erhalten wir:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cdot 1 - \frac{1}{2J} \cdot 1 = \frac{2J}{2J} = 1.$$

□

b)

Es sind in Russel-Saunders-Kopplung der Grundzustand  $^{2s+1}L_J$ , die effektiven Bohr'schen Magnetonen  $p = g(JLS) \sqrt{J(J+1)} = \left(1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right) \sqrt{J(J+1)}$  sowie das Sättigungsmoment  $M_{sat} = M(x \rightarrow \infty) = \frac{N}{V} g(JLS) \mu_B J \cdot B_J(x)$  (wobei  $B_J(x) = 1$  für  $x \rightarrow \infty$ ) mit  $x = \frac{\mu_B B_0}{kT}$  zu bestimmen.

Ion	Konfiguration	$^{2s+1}L_J$	$p$	$M_{sat}$
Mn <sup>3+</sup>	[Ar]3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0	0
Pr <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3.58	$\frac{16}{5} \frac{N}{V} \mu_B$
Eu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	0
Eu <sup>2+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub><math>\frac{7}{2}</math></sub>	7.94	$7 \frac{N}{V} \mu_B$
Tm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7.56	$7 \frac{N}{V} \mu_B$
Tm <sup>2+</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub><math>\frac{7}{2}</math></sub>	4.54	$4 \frac{N}{V} \mu_B$

	$s_z \setminus l_z$	-2	-1	0	1	2
Mn <sup>3+</sup>	$+\frac{1}{2}$					
	$-\frac{1}{2}$		↓	↓	↓	↓

	$s_z \setminus l_z$	-3	-2	-1	0	1	2	3
Pr <sup>3+</sup>	$+\frac{1}{2}$							
	$-\frac{1}{2}$						↓	↓
	$s_z \setminus l_z$	-3	-2	-1	0	1	2	3
Eu <sup>3+</sup>	$+\frac{1}{2}$							
	$-\frac{1}{2}$		↓	↓	↓	↓	↓	↓
	$s_z \setminus l_z$	-3	-2	-1	0	1	2	3
Eu <sup>2+</sup>	$+\frac{1}{2}$							
	$-\frac{1}{2}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	$s_z \setminus l_z$	-3	-2	-1	0	1	2	3
Tm <sup>3+</sup>	$+\frac{1}{2}$			↑	↑	↑	↑	↑
	$-\frac{1}{2}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	$s_z \setminus l_z$	-3	-2	-1	0	1	2	3
Tm <sup>2+</sup>	$+\frac{1}{2}$		↑	↑	↑	↑	↑	↑
	$-\frac{1}{2}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

c)

Es ist zu begründen, warum die Werte für Eu<sup>3+</sup> und Mn<sup>3+</sup> stark von den experimentellen Werten  $p_{\text{exp}}^{\text{Eu}^{3+}} = 3.4$  und  $p_{\text{exp}}^{\text{Mn}^{3+}} = 4.9$  abweichen.

Eine mögliche Begründung liegt in der Besetzung. Wenn man die Schalen anders auffüllen würde, würde der Wert für  $J$  nicht 0 liefern und somit ein Wert erreicht werden, der näher am experimentellen Wert liegt. Man kann also schließen, dass die Theorie für diese Elemente nicht stimmt und eine andere Besetzung, z.B. aus energetischen Gründen bevorzugt wird. So kann man z.B. zuerst die höhere  $s$ -Schale mit 2 Elektronen besetzen, bevor man die  $d$  bzw.  $f$  Schale auffüllt.

Ein anderer Begründungsansatz liegt im Modell des Quenching des Bahndrehimpulses, d.h. der Bahndrehimpuls verschwindet ( $L = 0$ ). Die Ursache liegt darin, dass in  $3d$ -Übergangsmetallen (wobei Mn<sup>3+</sup> ein solches ist) die  $3d$ -Elektronen für den Magnetismus verantwortlich sind und sie auch Valenzelektronen sind und somit an der chemischen Bindung beteiligt sind. Die Wellenfunktionen dieser sind also stark ausgedehnt/delokalisiert. Somit spüren sie das Kristallfeld der Nachbarionen. Der Bahndrehimpuls verschwindet also, während das Kristallfeld auf den Spin keinen Einfluss hat, somit folgt, dass  $S = J$  und wir erhalten wenn wir diesen Ansatz machen ein besseres Ergebnis. ( $g(JLS) = 2$  und  $p = 2 \cdot \sqrt{6} = 4.90$  wie der experimentelle Wert.)

### 13.2 (Paramagnetismus für $S = 1$ )

a)

Es ist die Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  und der Temperatur für ein System mit Spin  $S = 1$ , magnetischem Moment  $\mu$  und Konzentration  $n$  zu berechnen.

Im allgemeinen gilt für die Magnetisierung:

$$M = \frac{N}{V} g(JLS) \mu_B J B_J \left( g(JLS) J \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right),$$

mit  $L = 0$  und  $S = 1$  folgt für  $J = 1$  und es gilt für die Konzentration  $n = \frac{N}{V}$ . Setzen wir dies ein, so folgt:

$$M = n g(1, 0, 1) \mu_B B_J \left( g(1, 0, 1) 1 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right),$$

mit  $g(1, 0, 1) = 1 + \frac{1 \cdot 2 + 1 \cdot 2}{2 \cdot 1 \cdot 2} = 2$  folgt also:

$$M = 2n \mu_B B_J \left( 2 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right),$$

mit:

$$B_J \left( 2 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right) = \frac{3}{2} \coth \left( 3 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right).$$

Einsetzen liefert also für die Magnetisierung:

$$M = n \mu_B \left( 3 \coth \left( 3 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right) - \coth \left( \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right) \right).$$

**b)**

Es ist zu zeigen, dass für den Fall  $\mu_B B_0 \ll k_B T$  sich die Formel der Magnetisierung vereinfacht zu:

$$M = \frac{2n\mu^2}{3k_B T} B_0.$$

Wir gehen von:

$$M = 2n \mu_B B_J \left( 2 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right)$$

aus, wobei wir aus der Vorlesung wissen, dass

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x,$$

setzen wir das ein und verwenden zusätzlich die "naive Vorstellung" aus der Vorlesung, dass jedes Elektron  $s = \frac{1}{2}$  besitzen würde, woraus  $\mu = \mu_B$  resultiert und da wir  $S = 1$  besitzen folgt  $\mu = 2\mu_B$ , so erhalten wir:

$$M = 2n \mu_B \frac{2}{3} 2 \frac{\mu_B B_0}{k_B T} = 4\mu_B^2 \cdot \frac{2n}{3k_B T} B_0 = \frac{2n\mu^2}{3k_B T} B_0.$$

□

### 13.3 (Wärmekapazität verdünnter magnetischer Legierungen)

Es ist zu zeigen, dass der magnetische Anteil der Wärmekapazität einer paramagnetischen Legierung gegeben ist durch

$$C_{para} = Nk_B \frac{x^2}{\cosh^2 x}, \text{ mit } x = \frac{\mu B_0}{kT}$$

wobei  $\mu$  das magnetische Moment und  $N$  die Anzahl der paramagnetischen Ionen bezeichnet.

Wir betrachten ein Zwei-Niveau-Modell. Mit den Niveaus  $N_1$  und  $N_2$ , wobei diese um  $\Delta E = \pm\mu B_0$  aufspalten sollen. Für die Wärmekapazität gilt:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

wobei  $U$  die innere Energie des Systems beschreibt. Wir erhalten für die Anzahl der Zustände  $N$ :

$$N = N_1 + N_2$$

mit:

$$\begin{aligned} N_1 &= e^{\frac{\mu B_0}{kT}} \\ N_2 &= e^{-\frac{\mu B_0}{kT}} \end{aligned}$$

somit folgt:

$$N = e^{\frac{\mu B_0}{kT}} + e^{-\frac{\mu B_0}{kT}}$$

Es folgt für die innere Energie des Systems:

$$U = (N_2 - N_1) \Delta E = \left( e^{-\frac{\mu B_0}{kT}} - e^{\frac{\mu B_0}{kT}} \right) \mu B_0 = N \mu B_0 \frac{- \left( e^{\frac{\mu B_0}{kT}} - e^{-\frac{\mu B_0}{kT}} \right)}{e^{\frac{\mu B_0}{kT}} + e^{-\frac{\mu B_0}{kT}}} = -N \Delta E \tanh \left( \frac{\Delta E}{kT} \right)$$

Für  $C = \frac{\partial U}{\partial T}$  folgt hiermit:

$$C = N \frac{\frac{\Delta E^2}{kT^2}}{\cosh^2 \left( \frac{\Delta E}{kT} \right)} = Nk_B \frac{\left( \frac{\Delta E}{kT} \right)^2}{\cosh^2 \left( \frac{\Delta E}{kT} \right)} = Nk_B \frac{x^2}{\cosh^2 x}.$$

□

### 13.4 (Paramagnetismus von freien Elektronen [Pauli Paramagnetismus])

Es ist die Magnetisierung  $M = -\mu_B (n_+ - n_-)$  in der Näherung  $k_B T, \mu_B B_0 \ll E_F$  zu berechnen. Hierbei sind  $n_+$  die Elektronen mit Spin  $s = +\frac{1}{2}$  und  $n_-$  die Elektronen mit Spin  $s = -\frac{1}{2}$ . Für die Elektronendichte können wir die Näherung für freie Elektronen benutzen, welche durch:

$$n = \int_0^\infty D(E) f(E, T) dE$$

gegeben ist. Es ist zu beachten, dass der Energiezustand der Elektronen um  $\Delta E = \pm \mu_B B_0$  aufspaltet, somit gilt also:

$$n_+ = \int_0^\infty D(E + \Delta E) f(E + \Delta E, T) dE$$

mit der Näherung  $f(E \pm \Delta E, T) = f(E, T) \mp \Delta E \delta(E - E_F)$  folgt:

$$\begin{aligned} n_+ &= \int_0^\infty D(E + \Delta E) f(E, T) dE - \int_0^\infty D(E + \Delta E) \Delta E \delta(E - E_F) dE \\ &= \int_0^\infty D(E + \Delta E) f(E, T) dE - D(E_F + \mu_B B_0) \mu_B B_0 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von  $\Delta E \ll E_F$  können wir für  $D(E_F + \mu_B B_0) = D(E_F)$  schreiben.

$$n_+ = \int_0^\infty D(E + \Delta E) f(E, T) dE - D(E_F) \mu_B B_0$$

Für den Fall von  $n_-$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} n_- &= \int_0^\infty D(E - \Delta E) f(E, T) dE + \int_0^\infty D(E - \Delta E) \Delta E \delta(E - E_F) dE \\ &= \int_0^\infty D(E - \Delta E) f(E, T) dE + D(E_F) \mu_B B_0 \end{aligned}$$

Mit der Näherung, dass  $\Delta E$  klein ist gegenüber  $E$ , wenn wir integrieren, können wir schreiben:

$$M = -\mu_B (-D(E_F) \mu_B B_0 - D(E_F) \mu_B B_0) = 2D(E_F) \mu_B^2 B_0.$$

Es gilt für die Suszeptibilität:

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B_0},$$

einsetzen vom obigen Ergebnis führt uns zur Pauli-Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{pauli}} = 2 \cdot \mu_0 \mu_B^2 D(E_F),$$

wobei hier ein Faktor 2 auftaucht. (Evtl. kann man die  $\Delta E$  gegenüber  $E$  Näherung so nicht durchführen)