Metal Fiziği
Ders Notları

Paramanyetizmanın Kuantum Teorisi

- Serbest uzayda bir atom veya bir iyonun manyetik momenti:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g\,\mu_B\,J$$

- Toplam açısal momentum , yörüngesel açısal momentum ile spin açısal momentumunun toplamından oluşmuştur.
- γ: sabiti manyetik momentin açısal momentuma oranı olarak tanımlanır ve jiromanyetik oran adını alır.
- Elektronik sistemler için : $g\,\mu_B \equiv -\gamma\hbar$
- g: g-faktörü veya spektroskopik yarılma faktörü denir. g-faktörü Lande denklemiyle gösterilir.

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

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$ olup Bohr magnetonudur.

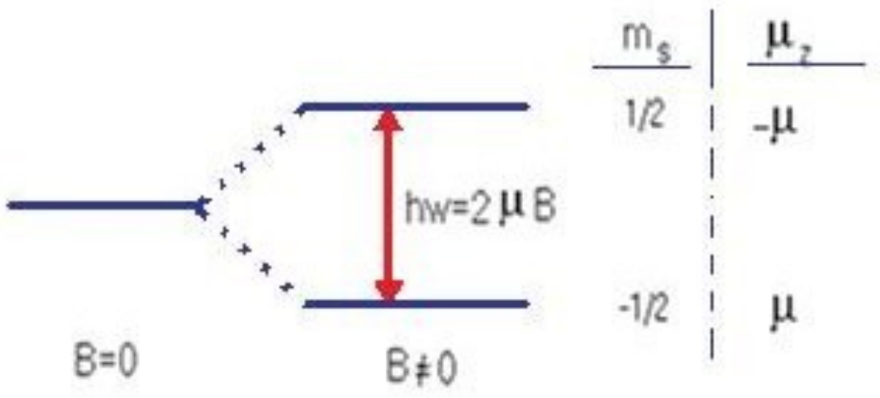
- Böyle bir sistemin manyetik alan içindeki enerji düzeyleri:

- mJ:manyetik kuantum katsayısı olup, -j, --------- + j' ye kadar değişmektedir.
- Yörüngesel momentin sıfır olduğu tek bir spin durumunu incelersek;

  J = L+S = 1/2 , mJ = ±1/2 olur.

$$E = \pm \mu_B B$$

olmaktadır. Bu durumda enerji düzeyleri manyetik alanda yarılmaktadır.



B alanı z doğrultusundadır. Bir elektronun μ manyetik moment spini ile zıt yönlü olduğundan

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \cdot \vec{S}$$

olmaktadır.

Buna göre düşük enerji düzeyinde manyetik moment, uygulanan manyetik alana paraleldir. Böylece 2 spin sistemi elde edilir.

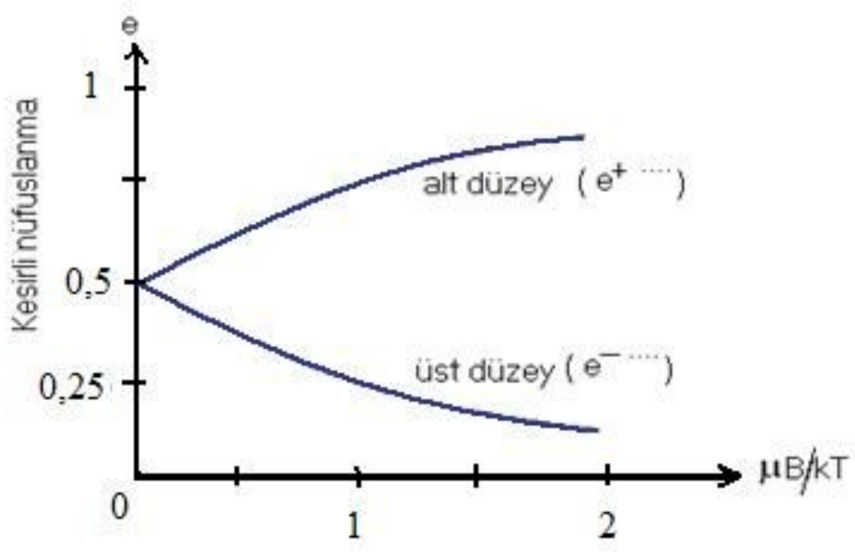
- Eğer bir sistem, yalnız iki düzeye sahipse, dengedeki nüfuslanmalar şu şekilde verilmektedir:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\frac{\mu B}{kT})}{\exp(\frac{\mu B}{kT}) + \exp(-\frac{\mu B}{kT})}$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\frac{\mu B}{kT})}{\exp(\frac{\mu B}{kT}) + \exp(-\frac{\mu B}{kT})}$$

N_1 ve N_2, sırasıyla alt ve üst düzeylerin nüfuslanmalarını tanımlamaktadır.

N= N1+N2 olup, toplam atom sayısını vermektedir. Parçalı nüfuslanmalar aşağıdaki şekilde verilmekte;



Yandaki eğriler herhangi bir denge sıcaklığında elde edilmiştir. Sistemin manyetik momenti, bu iki eğri arasındaki farkla orantılıdır.

- Üst düzeye ait manyetik momentin, manyetik alan doğrultusundaki izdüşümü -μ, alt düzeyinki ise +μ dür. Buna göre birim hacminde N elektron bulunduran sistemin mıknatıslanması:

$$M = N_1 \mu + N_2 (-\mu) = (N_1 - N_2)\, \mu$$

$$M = N\mu \cdot \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} = N\mu \tanh x$$

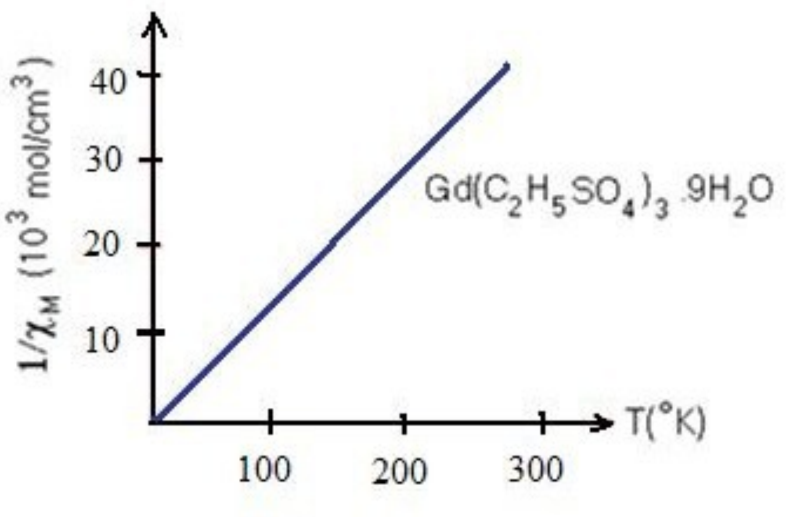
- Buradan da görüldüğü gibi klasik teoriden elde edilen L(x) fonksiyonu ile buradaki tanhx fonksiyonu birbirinden oldukça farklıdır. Öte yandan, bu fonksiyonların zayıf alan açınımları da birbirinden farklıdır.

- Burada; $x \equiv \frac{\mu B}{kT}$ dir. $x \ll 1$ için $\tanh x \approx x$ alınabilir. Bu durumda mıknatıslanma:

$$M = N\mu\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) = \left(\frac{N\mu^2}{k}\right) \cdot \frac{B}{T}$$

Bu bağıntı (1/3) katsayısı kadar klasik teoriden farklı olmakla birlikte, CURIE yasası formundadır.

Bir gadolinyum tuzuyla elde edilen sonuçlar şu şekildedir:



Elde edilen sonuçlar Curie yasasını doğrulamaktadır.

Açısal momentum kuantum katsayısı J olan bir atom manyetik alan içine getirildiğinde 2J+1 enerji düzeyine yarılır.

mıknatıslanma en genel olarak:

$$M = NgJ \cdot \mu_B B_j(x) \qquad x = \frac{gJ\mu_B B}{kT}$$

$B_j(x)$ Brillouin fonksiyonudur.

$$B_j(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Bu fonksiyonu bazı özel durumlar için yazarsak; $J=\frac{1}{2}$ ve $x<<1$ için

$$\coth x=\frac{1}{x}+\frac{x}{3}-\frac{x^3}{45}+.......$$

Bu yaklaşımda Brillouin fonksiyonunu yeniden yazarsak; $B_{1/2}(x)=2\coth[2x]-\coth[x]$

$x<<1$ için $B_{1/2}(x)\approx 2\left[\frac{1}{2x}+\frac{2x}{3}\right]-\left[\frac{1}{x}+\frac{x}{3}\right]$ $\rightarrow$ $B_{1/2}(x)=\frac{1}{x}+\frac{4x}{3}-\frac{1}{x}-\frac{x}{3}$

$$B_{1/2}(x)\approx x$$

Buradan mıknatıslanma yeniden yazılır ise;

$$M=NgJ\mu_B\cdot\frac{gJ\mu_B B}{kT} \rightarrow M=Ng^2J^2\mu_B{}^2\cdot\frac{B}{kT}$$

Aynı bağıntı başka şekilde de yazılabilir: $M \approx \dfrac{NJ(J+1)g^2 \mu_B{}^2 \cdot B}{3k_B \cdot T}$

$$\frac{M}{B} \cong \frac{N\,J\,(J+1)\,g^2\,\mu_B{}^2}{3\,k_B \cdot T}$$

J=1/2 alırsak manyetik alınganlık: $\chi = \dfrac{N\rho^2 \mu_B{}^2}{3k_B T} = \dfrac{C}{T}$

$$\rho = g\left[J(J+1)\right]^{1/2}$$

$$\left\langle \vec{m}^2 \right\rangle^{1/2} = \rho \mu_B$$

ρ: Bohr magnetonunun etkin sayısıdır.

Yer Elementleri İyonları

- Yer elementlerinin iyonları, benzer kimyasal özellilere sahip olup, oldukça ilginç manyetik özelliklere sahiptirler.
- Üç değerli iyonların, en dış yörüngeleri $5s^2 5p^6$ dağılımına sahip olduklarından benzer özelliklere sahiptirler.

İyon	Dağılım	Temel Düzey	P_{hesap}	P_{deney}
Ce^{+3}	$4f^1 5s^2 p^6$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr^{+3}	$4f^2 5s^2 p^6$	$^3H_4$	3.58	3.5
Nd^{+3}	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Pm^{+3}	$4f^4 5s^2 p^6$	$^5I_4$	2.68	-
Sm^{+3}	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
Eu^{+3}	$4f^6 5s^2 p^6$	$^7F_0$	0	3.4
Gd^{+3}	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
Tb^{+3}	$4f^8 5s^2 p^6$	$^7F_6$	9.72	9.5
Dy^{+3}	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Ho^{+3}	$4f^{10} 5s^2 p^6$	$^5I_8$	10.6	10.4
Er^{+3}	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
Tm^{+3}	$4f^{12} 5s^2 p^6$	$^3H_6$	7.57	7.3
Yb^{+3}	$4f^{13} 5s^2 p^6$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5

$$^{2S+1}D_j$$

Lantan'da 4f tabakası boştur. Grubun ilk elementi olan Seryum'da bir 4f elektronu olup bu sayı giderek artar ve Lutesyumda (4f14) bu tabaka dolar.

Bu trivalent iyonların yarıçapları, 1.11 A° (Cerium) ile 0,94 A° (Yiterbiyum) arasında değişmektedir.

Daha önceki tartışmada, manyetik alan içinde (2J+1) kadar enerji düzeylerinin dejenereliği söz konusudur. Burada sadece taban durum incelenmiştir. Tüm üst düzeylerin etkisi ihmal edilmiştir.

Tablo'da özellikle Eu^{+3} ve Sm^{+3} iyonları için uyumsuz değerler vardır. Bunun nedeni üst düzeylerdeki 'multiplet' etkisidir.

Multiplet: L-S etkileşmesi nedeniyle farklı J değerlerine sahip yeni enerji düzeylerinin elde edilmesidir.

Hund Kuralları ve Paramanyetik İyonlara Uygulanması

Bir atomun verilen bir tabakasında bulunan bir elektron, aşağıdaki kurallara göre yörüngeleri doldurur.

- ❑ Toplam spin (S)’ in en büyük değerini dışarlama prensibi belirler.
- ❑ L, yörüngesel açısal momentumun en büyük değerini, S değeri belirler.
- ❑ Toplam açısal momentumun değeri ise 2 şekilde bulunur:
    1) Eğer kabuk yarıdan az dolu ise: J= L-S
    2) Eğer kabuk fazla dolu ise: J= L+S

Eğer kabuk tam yarı yarıya dolu ise 1. kuralın uygulanmasıyla L=0 ve J=S olmaktadır.
Hund kuralının temelinde Pauli’nin dışarlama ilkesi ile elektronlar arası itici coulomb etkileşmesi bulunmaktadır. Yani her elektron farklı M_L değerine sahip bir yörüngede bulunabilir.

Dışarlama ilkesi, iki elektronun aynı anda ve konumda aynı spinli bulunmasının engellemektedir. Aynı spine sahip elektronlar, zıt spine sahip elektronlara göre birbirinden daha uzakta bulunmaktadır. Çünkü Coulomb etkileşme enerjisi aynı spinli elektronlarda düşük olup, ortalama potansiyel enerji paralel spin için, zıt spine göre daha az pozitiftir.

İyi bir örnek Mn^{+2} iyonudur.

- Bu iyon 3d tabakasında 5 elektrona sahiptir, bu nedenle bu tabaka yarı doludur. Eğer her elektron farklı bir orbitale yerleşirse bu elektronların hepsinin spini aynı olabilir. Mn^{+2} da, gerçekten birbirinden farklı 5 orbital şu kuantum sayılarıyla vardır: m_L=2,1,0,-1,-2
- Bu durumda her yörüngeye bir elektron yerleşirse $\boxed{\sum m_L = 0}$ L=0 ve S=5/2 durumu beklenmelidir.
- Hund kuralı, model hesaplamalarında kullanılmaktadır. Pauling ve Wilson, p^2 şekilleniminden oluşan spektrum terimlerini hesaplamaktadır.
- Hund kuralı spin-yörünge etkileşmesinin işaretini bize vermektedir. Bir tek elektron için enerji, spin yörüngesel açısal momentumla zıt yönlü olduğunda en düşüktür.

Hund kurallarına iki örnek verirsek:

Ce^{+3} İYONU:

Ce^{+3} bir tek f elektronuna sahiptir. Bir f elektronu için $l = 3$, S=1/2 dir. Aynı zamanda f tabakası da yarıdan az dolu olduğu için; ‘Hund’ kurallarına göre J’nin değeri:

$$|L - S| = L - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

Pr^{+3} İYONU:

- Pr^{+3} iyonu 2f elektronuna sahiptir. Dışarlama ilkesine göre max. spin (S)=1 olmalıdır. Her iki f elektronu Pauli ilkesini bozmadan m_L=3 değerine sahip olamaz. Bu nedenle L'nin değeri 6 olamaz 5 olur.

Böylece de $J = |L-S| = 5-1 = 4$

Ti: $3d^2\ 4s^2$

V: $3d^3\ 4s^2$

Cr: $3d^5\ 4s^1$

Mn: $3d^5\ 4s^2$

Fe: $3d^6\ 4s^2$

CO: $3d^7\ 4s^2$

Ni: $3d^8\ 4s^2$

Cu: $3d^{10}\ 4s^1$

Sc: $3d^{14}\ 4s^2$

İletim Elektronlarının Paramanyetik Alınganlığı

❑ Klasik serbest elektron teorisi, iletim elektronlarının manyetik alınganlığını açıklamakta yetersiz kalmaktadır.

❑ μ_B manyetik momentine sahip iletim elektronlarının metalin mıknatıslanmasına CURIE-yasasına uygun bir katkıda bulunacağı beklenebilir;

$$M' = \frac{N\mu_B{}^2}{k_B T} \cdot B$$

❑ Buna karşın, ferromanyetik olmayan metallerde, mıknatıslanma sıcaklıktan bağımsız olup, M' nün 0.01'i kadardır. (oda sıcaklığında) Pauli, Fermi-Dirac istatistiğini kullanarak, bu eksikliği giderdi.

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} + 1}$$

❑ Bir B manyetik alanı uygulandığında, bir atomun manyetik momentinin alanla aynı yönde veya zıt yönde olması $\mu B/\,kT$ ile orantılıdır. Bunun sonucu olarak, $M \approx N\mu^2 B/\,kT$ şeklinde bir mıknatıslanma elde ederiz.