

BLEANEY-BOWERSOVA ENAČBA ZA OPIS MAGNETIZMA BAKROVIH DIMEROV

MATJAŽ KEBRIČ

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

V članku sta na kratko opisana diamagnetni in paramagnetni odziv snovi na zunanje magnetno polje ter pojav orbitalnega senčenja v kristalnem polju. Sledi opis bakrovih dimerov, ki so preprost magnetni sistem, za katerega se analitično izpelje Bleaney-Bowersovo enačbo, ki opisuje magnetno susceptibilnost spinskega dimera. Bleaney-Bowersovi enačbi se doda paramagnetni člen zaradi morebitnih nečistoč in konstanten diamagnetni člen zaradi prispevka ostalih atomov v vzorcu. S tem se sestavi preprost model za magnetno susceptibilnost realističnega vzorca, ki vsebuje spinske dimere. Uspešnost modela se predstavi s prilaganjem eksperimentalnim podatkom.

BLEANEY-BOWERS EQUATION FOR COPPER DIMERS

In this paper the Bleaney-Bowers equation for copper dimers is examined. First a short introduction is made by describing the diamagnetic and paramagnetic ordering of magnetic moments. Orbital quenching is also described. Description of copper dimers and the derivation of the Bleaney-Bowers equation from the Heisenberg model of interaction between two half integer spins follows. In order to make a realistic model, paramagnetic term is added due to possible impurities in the sample and a constant diamagnetic term is added due to the signal from other atoms. Finally the model is tested on experimental data.

1. Uvod

Magnetni pojavi in na splošno magnetizem je pojav, ki je morda ena izmed najbolj neposrednih manifestacij kvantne mehanike, ki jih lahko srečujemo v vsakdanjem življenju. Prav zato so magneti in z njimi povezani pojavi bili zanimivi že dolgo v zgodovini človeštva. Vsak navsezadnje pozna kompas. Če je bil kompas morda prva človeška praktična uporaba magnetizma, pa dandanes uporabljamo magnetne skorajda na vsakem koraku. Najdemo jih v zvočnikih, električnih generatorjih in trdih diskih v računalnikih. Raziskovanje magnetnih lastnosti snovi je zaradi velikega števila pojavov zelo zanimivo in tudi zelo uporabno. Splošna obravnava je zaradi veliko različnih vplivov in pojavov zelo zapletena. Med bolj preproste magnetne sisteme spadajo snovi, ki vsebujejo bakrove dimere, za katere lahko analitično izpeljemo tako imenovano Bleaney-Bowersovo enačbo za magnetno susceptibilnost, za katero se izkaže, da je dober model za opis magnetizma teh sistemov. Pri njeni izpeljavi se namreč upošteva Heisenbergova interakcija med bakrovima ionoma. Da pa model čim bolj natančno opiše dejanske meritve vzorca, se doda še diamagnetni člen zaradi ostalih atomov v vzorcu in pa paramagnetni člen zaradi posameznih nečistoč, v katerih je prisoten le en bakrov ion. V članku je tako predstavljeno, kako pridemo do uporabnega modela za opis bakrovih dimerov. Najprej se predstavi diamagnetni in paramagnetni odziv snovi na zunanje magnetno polje, zelo na kratko pa tudi feromagnetizem in antiferomagnetizem. Poleg naštetih magnetnih faz se predstavi tudi pojav orbitalnega senčenja, ki igra pomembno vlogo pri obravnavi magnetizma bakrovih dimerov. Po splošni obravnavi sledi izpeljava Bleaney-Bowersove enačbe za bakrove dimere in primer uspešne uporabe izpeljanega modela na konkretnih meritvah magnetne susceptibilnosti vzorca $(C_5H_6NO)_2[Cu_2(\mu - O_2CH)_4(O_2CH)_2]$ [1]. Uspešnost Bleaney-Bowersove enačbe se preveri tudi s programom PHI, s katerim se lahko simulirajo magnetne lastnosti in interakcije med različnimi magnetnimi momenti.

1.1 Količine za opis magnetnih lastnosti snovi

Preden se lotimo izpeljave Bleaney-Bowersove enačbe, najprej definirajmo osnovne magnetne količine. Magnetizacija M je definirana kot magnetni moment μ na enoto volumna. V praksi se pogosto uporablja molska magnetizacija, ki je pripravna količina, ko nas zanima magnetni moment posameznega mola snovi

$$M_m = \frac{\mu}{n}, \quad (1)$$

kjer je n število molov. Splošna relacija med jakostjo magnetnega polja \mathbf{H} , magnetizacijo in gostoto magnetnega polja \mathbf{B} je

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (2)$$

Na tej točki še definirajmo magnetno susceptibilnost in pa molsko magnetno susceptibilnost

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (3)$$

$$\chi_m = \frac{\partial M_m}{\partial H}. \quad (4)$$

V nekaterih posebnih primerih (pri majhnih jakostih polja) je lahko magnetizacija linearna funkcija jakosti magnetnega polja

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}. \quad (5)$$

2. Tipi magnetnih stanj in urejenosti snovi

Najpomembnejši ali pa najbolj znani tipi magnetnih stanj snovi so diamagnetizem, paramagnetizem feromagnetizem in pa antiferomagnetizem. Prva dva primera se nanašata na izolirane magnetne momente, kjer ni interakcije med sosednjimi magnetnimi momenti in interakcije z njihovo bližnjo okolico [2].

Poglejmo si torej magnetizem posameznih izoliranih magnetnih momentov. Energija magnetnega momenta v magnetnem polju, ki kaže v smeri osi z je $E = g\mu_B m_s B$, kjer je $g \approx 2$ in seveda $m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar$. Zapišimo Hamiltonovo funkcijo

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_i \right), \quad (6)$$

kjer vsota teče po vseh elektronih v atomu [2]. Sedaj se spomnimo še Hamiltonove funkcije za nabit delec v magnetnem polju

$$\mathcal{H} = \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m} + V + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}. \quad (7)$$

Za homogeno in konstantno magnetno polje \mathbf{B} uporabimo Coulombovo umeritev [2]

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}). \quad (8)$$

Hamiltonova funkcija se tako v magnetnem polju ustrezno spremeni, kar obravnavamo kot perturbacijo osnovne Hamiltonke [2]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2. \quad (9)$$

2.1 Diamagnetizem

Snovi z diamagnetnimi lastnostmi imajo negativno susceptibilnost. To je kvalitativen, osnoven opis diamagnetizma. Diamagnetizem je seveda popolnoma kvantni pojav. Opišemo ga lahko, če iz enačbe (9) poberemo le zadnji člen, osrednjega (paramagnetnega) pa za enkrat pustimo na nič. To velja v primeru, ko so vsi elektroni sparjeni in so torej orbitalne in spinske vrtilne količine enake nič. Brez izgube splošnosti predpostavimo, da ima \mathbf{B} smer osi z . Tako dobimo $(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = B^2(x_i^2 + y_i^2)$. V okviru perturbacije prvega reda izračunamo popravek k energiji osnovnega stanja

$$\Delta E^0 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle, \quad (10)$$

kjer smo predpostavili sferično simetričen atom ($x_i^2 + y_i^2 = r_i^2$) [2].

S pomočjo statistične mehanike iz Helmholtzove proste energije izračunamo magnetizacijo

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E^0}{\partial B} = -\frac{N e^2 B}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (11)$$

Če še predpostavimo, da je $\chi \ll 1$ velja $\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B}$. Torej lahko zapišemo magnetno susceptibilnost

$$\chi = -\frac{\mu_0 N e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (12)$$

Ta izpeljava velja za temperature $T = 0$ K. Pri višjih temperaturah imamo poleg osnovnih stanj tudi vzbujena stanja, vendar je njihov vpliv zanemarljiv in v praksi se pogosto predpostavi, da je diamagnetizem temperaturno neodvisen.

2.2 Paramagnetizem

Pri paramagnetizmu se v snovi, ki jo postavimo v magnetno polje, vzpostavi magnetizacija v smeri polja. Magnetna susceptibilnost je torej pozitivna. Pri paramagnetizmu za razliko od diamagnetizma potrebujemo nesparjene elektrone, ki imajo neničelni prispevek k magnetnemu momentu. Ta je v snovi v splošnem obrnjen v različne smeri in je zato magnetizacija ob odsotnosti zunanega polja enaka 0. Ko damo snov v magnetno polje, pa se posamezni magnetni momenti atomov začnejo urejati v smeri zunanega polja.

Magnetni moment posameznega atoma je odvisen od njegove vrtilne količine, ki je vsota orbitalne in spinske vrtilne količine $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Zapišimo statistično vsoto za atom z magnetnim momentom

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{-m_J g_J \mu_B B \beta}, \quad (13)$$

kjer je $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L-1)}{2J(J+1)}$ Landéjev g -faktor, m_J pa magnetno kvantno število (projekcija vrtilne količine \mathbf{J} na os z) [2].

Želimo izračunati magnetizacijo $M = n g_J \mu_B \langle m_J \rangle$, za kar potrebujemo $\langle m_J \rangle$, ki ga izračunamo po standardnem postopku iz statistične fizike

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{-m_J g_J \mu_B B \beta}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{-m_J g_J \mu_B B \beta}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}, \quad (14)$$

kjer smo pisali $x = g_J \mu_B B \beta$. Dobimo torej

$$M = n g_J \mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} = n k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B}. \quad (15)$$

Sedaj opazimo, da je naša statistična vsota geometrijska vsota s konstantnim členom $a = e^{-Jx}$ in $k = e^x$. Za geometrijsko vsoto poznamo rezultat $\sum_{j=1}^M a k^{j-1} = \frac{a(1-k^M)}{1-k}$. Naša statistična vsota je tako

$$Z = \frac{\sinh\left((2J+1)\frac{x}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2}\right)}, \quad (16)$$

magnetizacija pa

$$M = M_s B_J(y), \quad (17)$$

kjer smo uvedli novo spremenljivko $y = Jx$, nasičeno magnetizacijo $M_s = n g_J \mu_B J$ in pa Brillouinovo funkcijo [2]

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right). \quad (18)$$

Iz zgornje splošne formule hitro pridemo do znanega rezultata za $J = \frac{1}{2}$, če pri visokih temperaturah, ko velja $y \ll 1$, razvijemo Brillouinovo funkcijo po Taylorju okrog $y = 0$

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3). \quad (19)$$

Za šibka magnetna polja smo tako izpeljali Curiejev zakon [2]

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}. \quad (20)$$

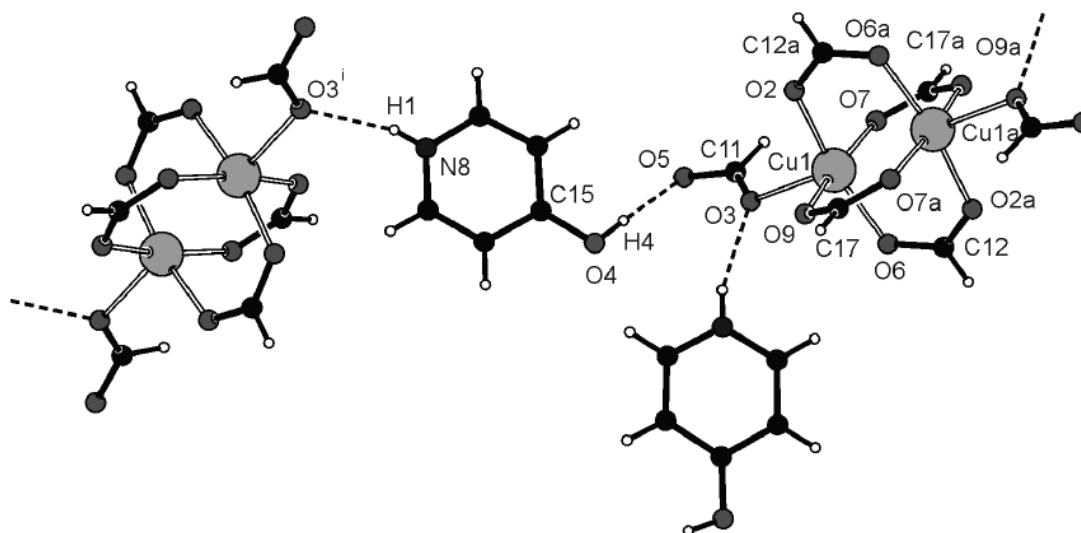
2.3 Feromagnetizem in antiferomagnetizem

Če smo pri diamagnetizmu in paramagnetizmu obravnavali posamezne elektrone oziroma natančneje magnetne momente, ki med seboj ne interagirajo, je feromagnetna in antiferomagnetna ureditev posledica prav interakcij med posameznimi magnetnimi elementi v snovi. Sama razlaga je tako malo bolj zahtevna in zahteva obravnavo kristalnega polja in samih interakcij med spini. Tukaj samo navedimo najosnovnejše lastnosti obeh ureditev. Pri feromagnetni ureditvi se v povprečju vsi magnetni momenti v posamezni domeni uredijo v neko določeno smer [2]. Snovi, ki pri sobni temperaturi kažejo feromagnetne lastnosti, so snovi, ki jim v vsakdanjem življenju rečemo magneti. Za feromagnetne snovi je značilna tudi histerezna krivulja in pa Curiejeva temperatura, pri kateri imamo fazni prehod, in nad katero snov ni več v feromagnetni fazi, temveč preide v paramagnetno fazo. Povedali smo že, da se pri feromagnetih vsi magnetni momenti poravnajo v smeri magnetnega polja. Podobno je pri antiferomagnetizmu, kjer se pa posamezni sosednji magnetni momenti obrnejo v nasprotno smer, kot kaže zunanje magnetno polje. Značilnost feromagnetov je tudi oblikovanje domen. Ko feromagnet ohladimo iz temperature nad Curiejevo temperaturo, se vzorec razdeli na več magnetnih domen [3]. Znotraj domene so vsi magnetni momenti poravnani v enako smer. Mejo domene imenujemo domenska stena. Ko damo takšno feromagnetno snov v magnetno polje, začnejo domene, ki kažejo v smeri zunanjega polja, rasti in domenske stene se začnejo premikati. Za to je torej potrebna energija in tako dobimo histerezno zanko. Ko zunanjo magnetno polje izklopimo, lahko ostanejo domene poravnane v smeri polja, kar na histerezni zanki vidimo kot remanentno magnetizacijo. Več o magnetnih urejenostih snovi bralec najde v [2], [4] in [5].

3. Bakrovi dimeri

Bakrov dimer je par sklopljenih bakrovih magnetnih momentov oziroma spinov. Za magnetizem dimerov so torej odgovorni pari sklopljenih bakrovih ionov. Prav zaradi tega so bakrovi dimeri zanimivi, saj je obravnava njihovih magnetnih lastnosti preprosta. Bakrov ion Cu^{2+} ima zunanje elektrone v d orbitalah ($3d^9$) in vrtilno količino $J = 5/2$ [2]. Zaradi efektov kristalnega polja je njegova dejanska efektivna vrtilna količina enaka spinu, torej velja $J = S = \frac{1}{2}$. Pojavu v angleščini rečemo orbital quenching oziroma orbitalno senčenje v slovenščini [2] in ga bomo podrobneje obravnavali v podpoglavju *Orbitalno senčenje*. Orbitalna vrtilna količina je torej zadušena. Prav zaradi tega veljajo bakrovi dimeri za lep modelski sistem, saj lahko obravnavamo samo Heisenbergovo interakcijo med posameznima bakrovima ionoma s spinoma $\frac{1}{2}$, interakcije z ostalimi bakrovimi ioni (na primer interakcije med ioni iz različnih osnovnih celic) pa zanemarimo. Poleg bakrovih ionov, spojine v katerih nastopajo bakrovi dimeri pogosto sestavljajo še različne organske skupine.

Primer bakrovih dimerov je ionski kompleks $(\text{C}_5\text{H}_6\text{NO})_2[\text{Cu}_2(\mu - \text{O}_2\text{CH})_4(\text{O}_2\text{CH})_2]$ [1], ki ga vidimo na sliki 1. Kot je lepo vidno iz slike ima struktura res po dva Bakrova iona v tako imenovanem Dicopper(II) *paddle-wheel* kompleksu anionov in 4-hidropiridinijum kationov, ki so povezani preko vodikovih vezi [1].



Slika 1. Primer kristala sestavljenega iz bakrovih dimerov [1]. Na sliki so bakrovi ioni sive barve. Formula ionskega kompleksa je $(\text{C}_5\text{H}_6\text{NO})_2[\text{Cu}_2(\mu - \text{O}_2\text{CH})_4(\text{O}_2\text{CH})_2]$ [1].

3.1 Orbitalno senčenje

Kot smo že omenili, je pomembna in zanimiva lastnost spojin, katerih magnetizem izvira iz bakrovih ionov, zasenčena orbitalna vrtilna količina. Za lažje razumevanje si pogledimo orbitalno senčenje na primeru enega elektrona v p in d stanju ($l = 1$ in $l = 2$). Iz tega preprostega primera bomo nato poskušali razumeti senčenje v $3d$ orbitalah. Predstavljajmo si elektron v stanju p , torej v stanju $l = 1$ oziroma $m_l = -1, 0, 1$. Ta stanja so sferni harmoniki in jih zlahka zapišemo z elementarnimi

funkcijami [4]

$$\begin{aligned} |0\rangle &= R(r) \cos(\theta), \\ |+1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} R(r) \sin(\theta) e^{+i\varphi}, \\ |-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} R(r) \sin(\theta) e^{-i\varphi}. \end{aligned} \quad (21)$$

Sedaj predpostavimo, da je ion obkrožen s 6 drugimi ioni, ki tvorijo oktaeder. Naredimo še korak naprej in predpostavimo, da je torej v ogliščih oktaedra točkasti naboj e , naš ion pa je v centru tega oktaedra. Zapišemo Coulombov potencial, kjer je šest točkastih nabojev oddaljenih $\pm a$ na vsaki izmed koordinatnih osi [4]

$$V_{cf} = \frac{7e}{8\pi\epsilon_0 a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - 3x^2y^2 - 3x^2z^2 - 3y^2z^2). \quad (22)$$

Z računanjem matričnih elementov $\langle i|eV_{cf}|j\rangle$ vidimo, da naše valovne funkcije $|0\rangle$, $|+1\rangle$ in $|-1\rangle$ niso lastne funkcije operatorja \mathcal{H}_{cf} . Izkáže se, da so lastne funkcije našega operatorja \mathcal{H}_{cf} linearne kombinacije valovnih funkcij $|0\rangle$, $|+1\rangle$ in $|-1\rangle$

$$\begin{aligned} |0\rangle &= p_z, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle + |-1\rangle) &= p_x, \\ \frac{i}{\sqrt{2}} (|+1\rangle - |-1\rangle) &= p_y. \end{aligned} \quad (23)$$

Operator z -komponente vrtilne količine $l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ je enak 0 za vse tri valovne funkcije. Vrtilna količina L je torej zasenčena. Senčenost v resnici ni popolna, saj imamo sklopitev spin-tir, ki jo lahko obravnavamo s teorijo perturbacije. Več o orbitalnem senčenju lahko bralec najde v [2] in [4].

4. Bleaney-Bowersova enačba za dimere

Sedaj se lahko lotimo izpeljave Bleaney-Bowersove enačbe, ki je dober model za magnetno susceptibilnost bakrovih dimerov. Kot smo že zapisali, so bakrovi dimeri preprosto pari sklopljenih bakrovih magnetnih momentov. Vsak ion ima $J = S = \frac{1}{2}$, saj se nahaja v kristalnem polju in velja $L = 0$. Zato bomo uporabili Heisebergov model in zapisali Hamiltonovo funkcijo za interakcijo med dvema spinoma

$$\mathcal{H} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{J}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2), \quad (24)$$

kjer smo z J označili izmenjalni integral. Tukaj smo upoštevali, da je snov sestavljena iz veliko molekul, v kateri sta po dva bakrova iona, ki interagirata le med seboj. Interakcije z bakrovimi ioni sosednjih molekul bomo zanemarili, kar je opravičljivo, saj je razdalja do njih veliko večja, kot je razdaja med ionoma v isti molekuli (glej sliko 1). Ker imata bakrova iona polovičen spin, so možne valovne funkcije spinski singlet in triplet, ki jih lahko pregledno zapišemo s skupnim kvantnim številom S in S_z , ki je njegova projekcija na os z

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle; \quad |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle; \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle); \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (25)$$

Izračunamo lahko lastne vrednosti energije, pri čemer smo upoštevali znane relacije $\mathbf{S}^2|S, m_s\rangle = S(S+1)|S, m_s\rangle$ in $\mathbf{S}_i^2|S_i, m_s\rangle = S_i(S_i+1)|S, m_s\rangle$. Energija tripletnih stanj $|1, 1\rangle$, $|1, -1\rangle$ in $|1, 0\rangle$ je $E_T = -\frac{J}{4}$, energija singletnega $|0, 0\rangle$ pa $E_S = \frac{3J}{4}$. Pri antiferomagnetnih sistemih bo $J < 0$ in

bo najnižjo energijo imelo singletno stanje. V magnetnem polju se nam stanja še dodatno razcepijo zaradi magnetnega kvantnega števila. Hamiltonova funkcija ima dodaten člen $\mu_B g \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$, zato dobimo štiri stanja s štirimi različnimi energijami

$$\begin{aligned} E_1 &= +\mu_B g B, \\ E_2 &= 0, \\ E_3 &= -\mu_B g B, \\ E_4 &= +J. \end{aligned} \quad (26)$$

Lastnim energijam smo prišteli konstanto $\frac{J}{4}$ [6] za lažji račun v nadaljevanju, s tem pa ne izgubimo splošnosti, saj je takšna translacija energije sistema invariantna. Podobno kot v poglavju o paramagnetizmu zapišimo statistično vsoto

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{-m_J g \mu_B B \beta} = e^{-m_J g \mu_B B \beta} + e^{m_J g \mu_B B \beta} + e^{-J\beta} + 1. \quad (27)$$

Magnetizacijo izračunamo po enakem postopku kot pri poglavju o paramagnetizmu

$$M = nk_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = nk_B T \frac{-g \mu_B \beta e^{-g \mu_B B \beta} + g \mu_B \beta e^{g \mu_B B \beta}}{e^{-g \mu_B B \beta} + e^{g \mu_B B \beta} + e^{-J\beta} + 1}. \quad (28)$$

Upoštevamo, da je $g \mu_B B \beta \ll 1$ in razvijemo eksponente

$$M = nk_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = n \frac{2g^2 \mu_B^2 B}{k_B T (3 + e^{-J\beta})}. \quad (29)$$

Po enačbi (3) izračunajmo magnetno susceptibilnost

$$\chi = n \frac{2g^2 \mu_0 \mu_B^2}{k_B T (3 + e^{-J\beta})}, \quad (30)$$

s čimer smo izpeljali Bleaney-Bowersovo enačbo za magnetno susceptibilnost.

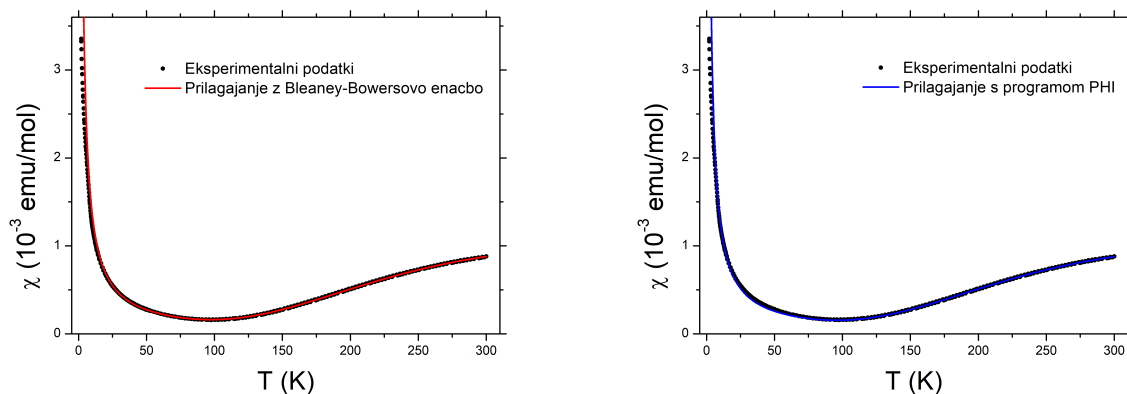
Sedaj lahko sestavimo model za opis vzorca bakrovih dimerov. Poleg pravkar izpeljane interakcije zaradi spinov še dodamo paramagnetni prispevek zaradi morebitnih prostih bakrovih ionov. Ti so lahko ostali prisotni v vzorcu zaradi načina sinteze vzorca. Prav tako bomo imeli diamagnetni signal od vseh elektronov v snovi. Predpostavili bomo, da je na naši temperaturni skali (od 2 K do 400 K) temperaturno neodvisen. Vse količine še prevedemo na enoto mola in dobimo:

$$\chi_m = (1 - \eta) \frac{2N g^2 \mu_0 \mu_B^2}{k_B T (3 + e^{-J\beta})} + \eta \frac{N \mu_0 g^2 \mu_B^2}{2k_B T} + \chi_{dia}, \quad (31)$$

kjer smo z η označili delež prostih bakrovih ionov in z χ_{dia} konstanten diamagnetni prispevek. Za paramagnetni člen smo uporabili enačbo (20) in v njo vstavili $J = \frac{1}{2}$ ter množili člen z 2, ker imamo po dva bakrova iona na enoto mola. Magnetna susceptibilnost je tako v praksi odvisna od g , J , χ_{dia} in η . Tako smo sestavili model za opis preprostih magnetnih sistemov, kot so kristali, ki vsebujejo bakrove dimere.

5. Primer prilagajanja Bleaney-Bowersove enačbe

Kot primer uporabe modela (enačbe 31) si pogledjmo, kako dobro se naš model prilega eksperimentalnim podatkom za kristal z molekulsko formulo $(\text{C}_5\text{H}_6\text{NO})_2[\text{Cu}_2(\mu - \text{O}_2\text{CH})_4(\text{O}_2\text{CH})_2]$ (strukturo kristala vidimo na sliki 1).



Slika 2. Prilaganje z enačbo (31), ki vsebuje Bleaney-Bowersov model (levo) in s programom PHI (desno) eksperimentalnim podatkom za bakrove dimere z molekulsko formulo $(\text{C}_5\text{H}_6\text{NO})_2[\text{Cu}_2(\mu - \text{O}_2\text{CH})_4(\text{O}_2\text{CH})_2]$ [1].

Na sliki 2 vidimo lepo prilaganje našega modela eksperimentalnim podatkom. S prilagajanjem našega modela eksperimentalnim podatkom dobimo vrednosti parametrov, ki nastopajo v našem modelu $J/k_B = -360$ K, $g = 2.18$ in $\eta = 0.015$ [1], kjer je k_B Boltzmannova konstanta. J ima negativen predznak, torej gre za močno antiferomagnetno sklopitev med bakrovimi ioni.

Rezultat prilagajanja z enačbo (31), ki vsebuje Bleaney-Bowersovo enačbo lahko primerjamo z rezultatom, ki ga dobimo s prilagajanjem eksperimentalnih podatkov s programom PHI. PHI je program za simulacijo magnetnih lastnosti ter prilagajanje parametrov k eksperimentalnim podatkom in je prosto dostopen na spletni strani: <http://www.nfchilton.com/phi.html> [7]. Program računa rešitve časovno neodvisne Schrödingerjeve enačbe. Rešuje torej Hamiltonovo funkcijo, pri čemer kotni del izračuna eksplicitno, radialni integrali pa so paramateri, ki jih določa [7]. Tako lahko upošteva interakcijo med dvema ali večimi spini oziroma ioni. Poleg magnetne susceptibilnosti lahko v programu PHI obravnavamo tudi EPR spekter vzorcev, specifično toploto in Zeemanov spekter. V našem primeru smo simulirali interakcijo med dvema Cu^{2+} ionoma, pri čemer smo kot proste parametre, ki jih je program računal, vstavili izmenjalni integral J , g faktor in delež nečistoč η . Izbrali smo si torej enake parametre kot pri Bleaney-Bowersovi enačbi. Rezultat prilagajanja s programom PHI lahko vidimo na sliki 2. Vrednosti, ki smo jo dobili s programom PHI so: $J/k_B = -359$ K, $g = 2.19$ in $\eta = 0.017$. Vidimo, da so razlike $\frac{\delta J}{J} = 0.4\%$, $\frac{\delta g}{g} = 0.5\%$ in $\frac{\delta \eta}{\eta} = 6\%$ minimalne, kar potrjuje pravilnost in uporabnost Bleaney-Bowersove enačbe za magnetno susceptibilnost.

6. Zaključek

S pomočjo kvantne mehanike in statistične fizike smo na kratko predstavili različne odzive snovi na zunanje magnetno polje in tipe magnetne urejenosti snovi. Z uporabo statistične fizike smo izpeljali osnovne enačbe, ki opisujejo proste magnetne momente, ki povzročijo paramagnetni oziroma diamagnetni odziv snovi. Pomembna lastnost prehodnih elementov oziroma ionov z zunanjimi elektroni v d orbitalah je orbitalno senčenje, kar pomeni, da njihove magnetne lastnosti izvirajo pretežno iz njihovega spina. Bakrovi ioni Cu^{2+} imajo polovičen spin, torej za njih velja $J = S = \frac{1}{2}$. Sklopljen dimer polovičnih spinov skupaj šteje le štiri osnovna stanja in ga je zato mogoče enostavno

obdelati in razumeti. Tako smo lahko uporabili Heisenbergov model in na ta način izpeljali Bleaney-Bowersovo enačbo za magnetno susceptibilnost bakrovih dimerov. Uspeh Bleaney-Bowersove enačbe smo demonstrirali na eksperimentalnih podatkih kristala $(C_5H_6NO)_2[Cu_2(\mu-O_2CH)_4(O_2CH)_2]$ [1]. Rezultate prilagajanja z Bleaney-Bowersovo enačbo, oziroma natanačneje z enačbo (31), pa smo preverili tudi s programom PHI in dobili zelo podobne rezultate za enake parametre. Torej za izmenjalni integral J , g faktor in delež nečistoč η , kar kaže na pravilnost eksplicitno izračunane Bleaney-Bowersove enačbe in na praktično uporabnost našega modela. Tako lahko zaključimo, da so snovi, ki vsebujejo bakrove dimere, lep primer magnetnega sistema, ki se ga da uspešno analitično izračunati iz osnov kvantne mehanike, statistične fizike in teorije trdne snovi.

7. Zahvala

Za nasvete, pomoč in vzpodbudo pri pisanju članka se zahvaljujem mentorju dr. Marku Jagodiču. Za pridobitev eksperimentalnih podatkov se zahvaljujem doc. dr. Bojanu Kozlevčarju.

LITERATURA

- [1] B. Kozlevcar, I. Kovšca, Z. Jagličić, A. Pevec, N. Kitanovski, P. Strauch in P. Šegedin, *Strong Antiferromagnetism in Isolated Anionic Dicopper(II) Methanoate Paddle-Wheel Complex*, Croat. Chem. Acta **82** (2) (2009), 463–457.
- [2] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter, Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [3] M. McElfresh. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, San Diego, 1994.
- [4] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Fort Worth: Saunders College, 1976.
- [6] J. Zlatič. *Susceptibilnost bakrovih dimerov*. Diplomsko delo. Ljubljana, 2005.
- [7] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini and K. S. Murray J. Comput. Chem. **34**, 1164-1175 (2013).
- [8] A. Mondal. *Theory of Magnetism: A Quantum Approach PH 4101*. Disertation. 2013.