

# Atomarer Diamagnetismus

$$\chi_D = - \frac{n \mu_0 e^2}{6 m_e} Z_{\text{eff}} \overline{r^2}$$

$Z_{\text{eff}}$  = e<sup>-</sup>-Zahl

$\overline{r^2}$  = mittl. Abstands  
quadrat

$n$  = Teilchendichte

# Überlegung zum atomaren Diamagnetismus

Elektron mit Drehimpuls  $\vec{j}$  präzediert in  $B$ -Feld  
mit Larmorfrequenz  $\omega_L = \gamma B$ ;  $\gamma = \frac{1}{2} g \frac{e}{m}$   
(klassisch:  $g = 1$ )

m.a.W: Elektron dreht sich

$\hat{=}$  Umlauffrequenz des Kerns verändert

$\Rightarrow$  Kreisstrom verändert

$$\Delta I = -Z_{\text{eff}} e \frac{\omega_L}{2\pi} = -Z_{\text{eff}} \frac{e^2}{4m_e \pi} B$$

⇒ magn. Moment verändert

$$\Delta \mu = \Delta l \cdot A = \Delta l \pi \langle \rho^2 \rangle ; \rho = \text{Abstand von Drehachse}$$

Sei  $e^-$ -Verteilung kugelförmig

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \chi_{\text{dia}} = \frac{\mu_0 \Delta m}{B} = - \frac{\mu_0 e^2}{6 m_e} Z_{\text{eff}} \langle r^2 \rangle$$

einfache QM-Rechnung: Ibach, Lüth

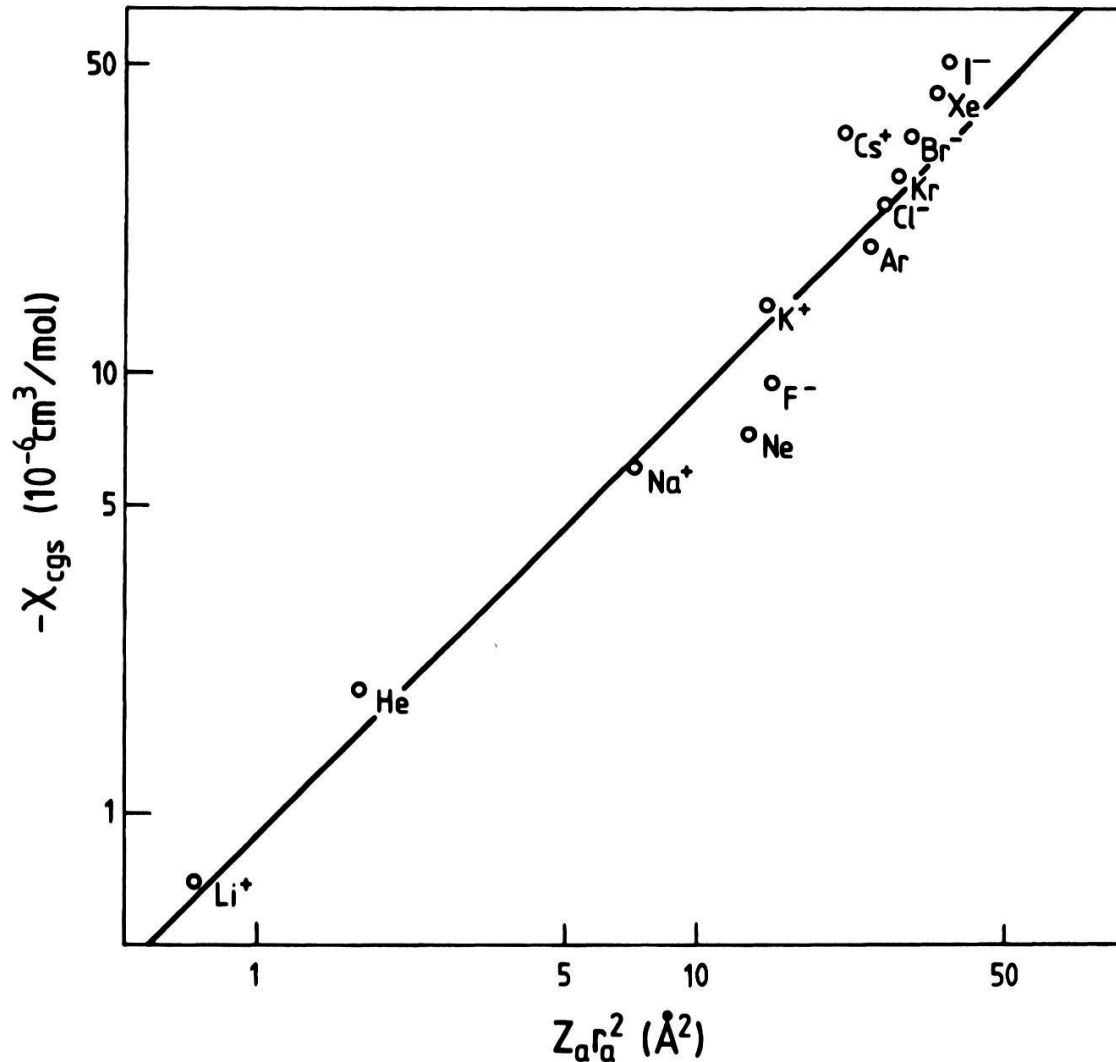
Jonenkristalle, Edelgas kristalle:

passt gut!

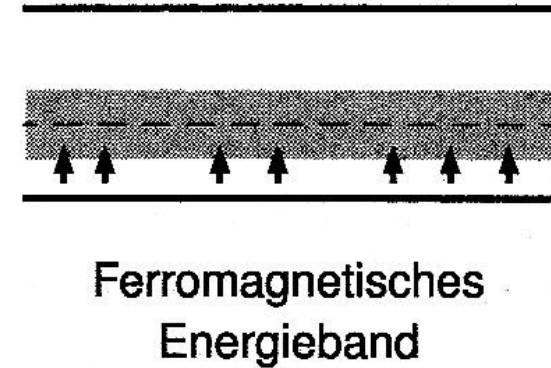
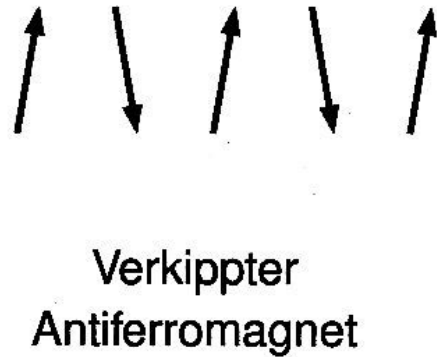
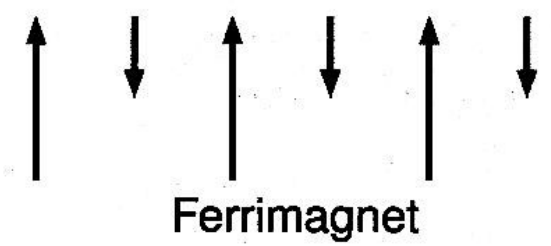
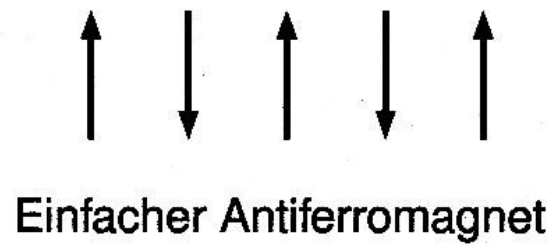
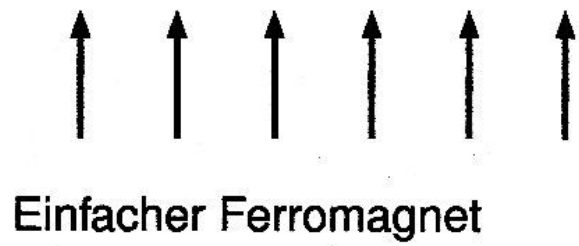
Kovalente Kristalle:

komplizierter, weil Bindungen gerichtet  
d.h. Isotropie nicht gegeben

# Larmor - Diamagnetismus



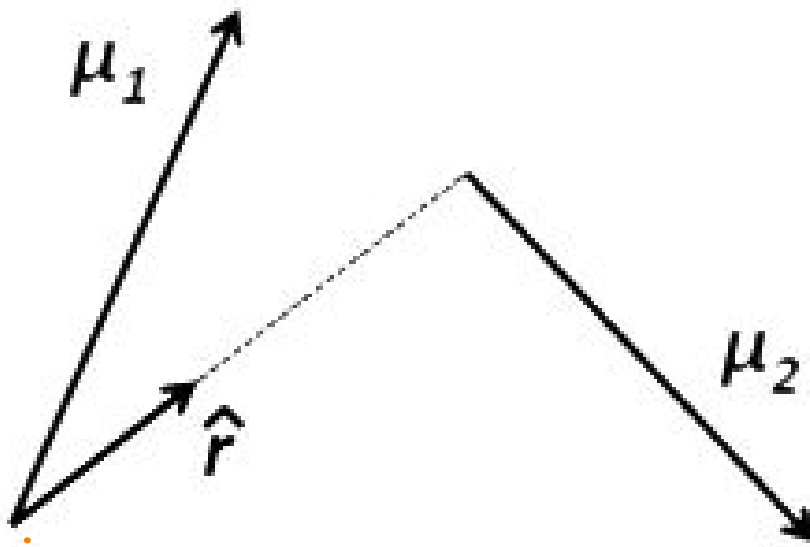
**Fig. 8.1.** Molar diamagnetic susceptibility (in cgs units) of atoms and ions with closed shells as function of  $Z_a r_a^2$ . In order to obtain the susceptibility of a material, e.g. a gas composed of these atoms or ions, one has to multiply by the density in  $\text{mol cm}^{-3}$ . If one inserts the value of the ionic radius  $r_a$  in [ $\text{\AA}$ ], then the value of  $Z_a r_a^2$  immediately provides an estimate for  $\chi$  in units of  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . To convert  $\chi$  to SI units one must simply multiply by  $4\pi$



**Bild 12.1:** Ordnungszustände von Elektronenspins.

Was erzeugt Ordnung?  
 WW der  $\vec{\mu}_i$ ?

# 1.3<sub>jdkr</sub> magnetisch relevante Wechselwirkungen zwischen Elektronen



Die nicht.

Energie von  $\mu_2$  im Feld von  $\mu_1$

$$E = -\vec{\mu}_2 \vec{B}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \left[ \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} (\vec{\mu}_1 \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \vec{r}_{12}) \right]$$

E maximal, wenn  $\vec{\mu}_1 \parallel \vec{\mu}_2$ .

Sei außerdem  $\vec{\mu}_1 \perp \vec{r}_{12} \perp \vec{\mu}_2$ .

$$\Rightarrow E = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \mu_1 \mu_2$$

Sei  $\mu_1 = \mu_2 = g_0 \mu_B$ ,  $r_{12} = 2 \text{ \AA}$

$$\Rightarrow E \approx 100 \mu\text{eV} \hat{=} 1 \text{ K}$$



# Austauschwechselwirkung

H<sub>2</sub> Molekül als Modell für magnetische Isolatoren

$$H(1,2) = H(1) + H(2) + H_{\text{WW}}(1,2) \quad 1,2: \text{Elektronen, A,B: Kerne}$$

$$\text{Ansatz: } \Psi = ( \Psi_A(1) + \Psi_B(1) ) ( \Psi_A(2) + \Psi_B(2) )$$

ionische Anteile weglassen – Heitler-London-Näherung

Antisymmetrie von  $\Psi$  (Ort und Spin)

Singulett  $S=0$      Triplett  $S=1, m_s = -1, 0, 1$

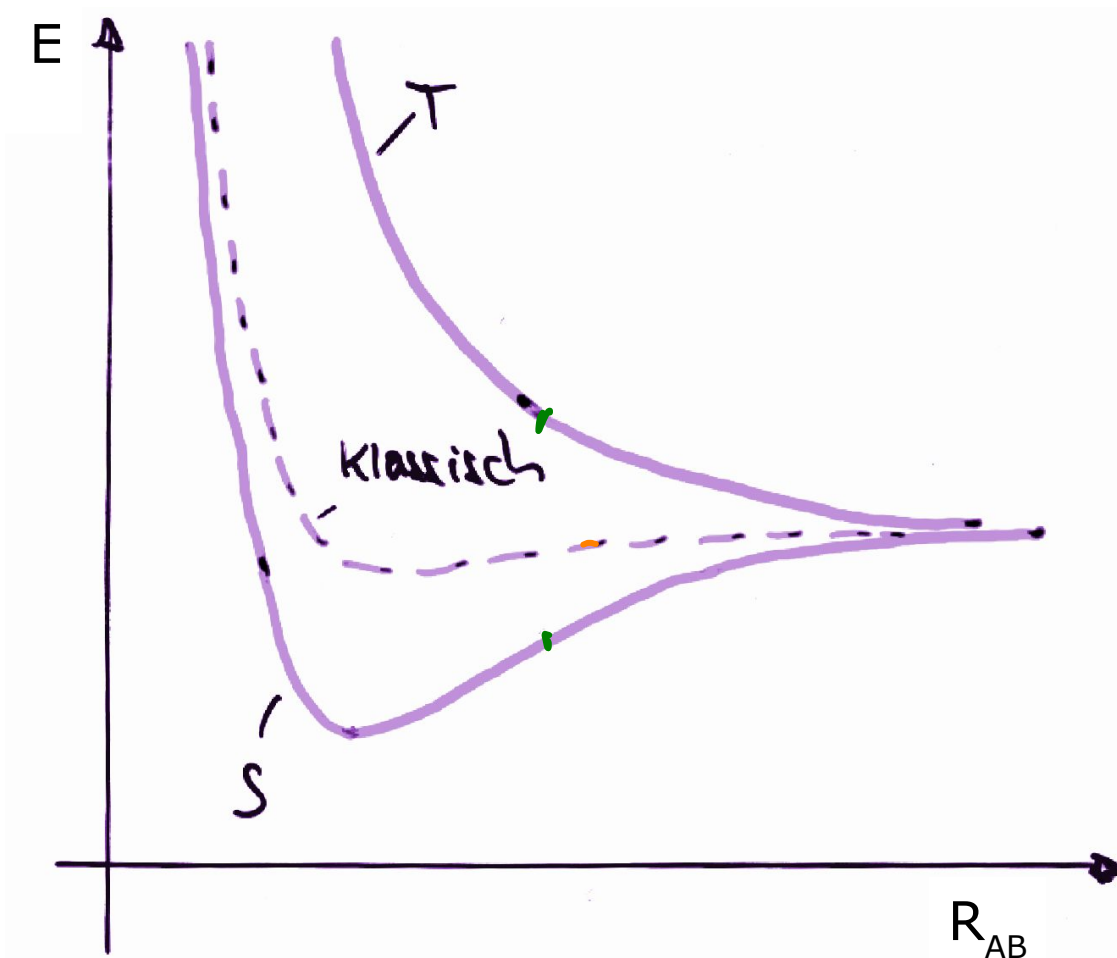
$$E = 2E_I + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

- $+$ : Singulett,  $-$ : Triplett
- Ionisierungsenergie, Coulomb-, Austausch-, Überlappintegral

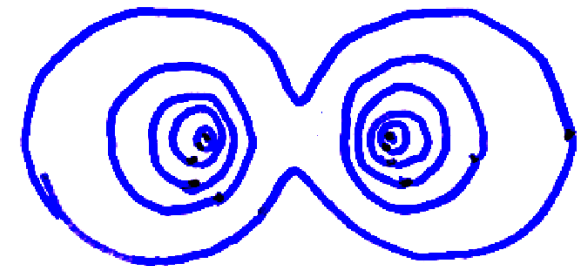
$$E = 2E_I + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

Triplett: ungebunden

Singulett: 3 eV Bindung (Exp.: 4,5 eV)



Triplett



Singulett



# H<sub>2</sub>-Molekül in Heitler-London-Näherung

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right)$$

$$= H_1 + H_2 + H_{ww}$$

H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> für separate Atome gelöst

$$\text{Ansatz: } \Psi = [\phi_A(1) + \phi_B(1)] \cdot [\phi_A(2) + \phi_B(2)]$$

$$= \underbrace{\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)}_{\text{kovalent}} + \underbrace{\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)}_{\text{ionisch}}$$

$$(+ \rightarrow (1)$$

$$(- \rightarrow (2)$$

weglassen

Ortsfkt. ist sym. bzgl. Austausch der  $e^-$

Pauli: Gesamtwellenfkt ist antisymmetrisch

(1)  $\hat{=}$  Spinwellenfkt muss antisym. sein  
 $\hat{=}$   $\uparrow\downarrow$ ,  $S=0$ , Singulett

(2)  $\hat{=}$  Spinwellenfkt symmetrisch  
 $\hat{=}$   $\uparrow\uparrow$ ,  $S=1$ ,  $m_j = -1, 0, 1$ ; Triplett

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 2E_I + \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad \begin{array}{l} \text{Sing.} \\ \text{Tripl.} \end{array}$$

ion. Energie  $E_I = \int \Phi_A^*(1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \right) \Phi_A(1) d^3r_1$

Coulomb- $\int$

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \left( \frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) |\Phi_A(1)|^2 |\Phi_B(2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

Überlapp- $\int$

$$S = \iint d^3r_1 d^3r_2 \Phi_A^*(1) \Phi_A(2) \Phi_B(1) \Phi_B^*(2)$$

Austausch- $\int$

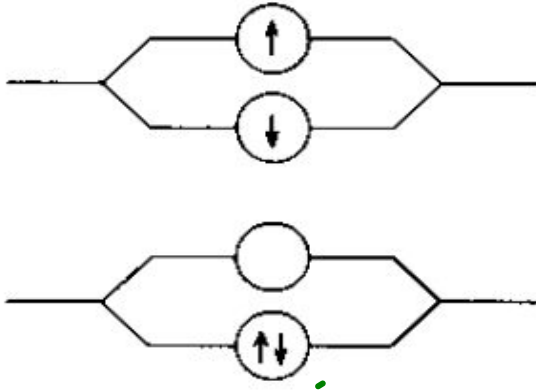
$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d^3r_1 d^3r_2 \left( \frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right) \Phi_A^*(1) \Phi_A(2) \Phi_B(1) \Phi_B^*(2)$$

- Pauli-Prinzip fordert Antisymmetrie der gesamten Wellenfunktionen
- Symmetrie des Spinteils → verschiedene Ortswellenfunktionen von Singulett- und Triplett
- Coulombwechselwirkung ergibt unterschiedliche Energien

Summa summarum:

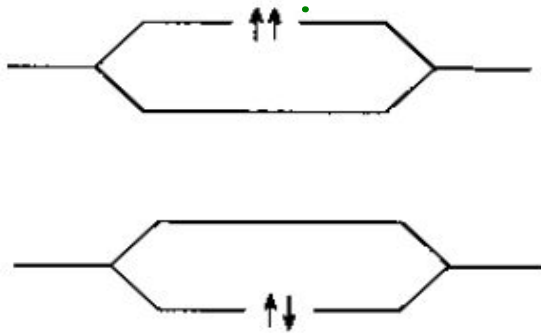
Elektrostatische WW erzeugt magnetische WW

## 1-Elektronen-Modell



Niveaubesetzung 0, 1 oder 2 Elektronen  
Singulett- oder Triplett im 1. angeregten Zustand,  
entartet

## 2-Elektronen-Modell



Energie eines einzelnen Elektrons nicht definiert  
Triplett ist 1. angeregter Zustand

$H_2$ :  $2e^-$  auf 2 Kerne verteilen  
 $\rightarrow J=0 \hat{=} \text{minimal}$

$Gd^{3+}$ :  $7e^-$  in 4 f Schale  
 $\rightarrow J = \frac{7}{2} \hat{=} \text{maximal}$



$H_2$ : 2 Protonen zusammenhalten

$\Rightarrow$  sym. Ortswellenfkt.

$\Rightarrow$  Spinwellenfkt. antisym.

$e^-$  stark delokalisiert  $\rightarrow$  Spins antiparallel

$Co^{3+}$ :  $e^-$  suchen minimale Coul.-WW

$\Rightarrow$  Ortsfkt antisym.

$\rightarrow$  Spinfkt symmetr.

$e^-$  lokalisiert  $\rightarrow$  Spins parallel

# Ein Hamiltonoperator für Austauschww.

1. Def. Ham. op., der für  $S=0,1$  gerade  $E_S, E_T$  ergibt

Eigenschaften von Spins  $s_1, s_2$

$$\hat{s}_1^2 = s_1(s_1+1) = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) = \frac{3}{4}, \quad \hat{s}_2^2 = \frac{3}{4}$$

Eigenschaften des Gesamtspins  $S$

$$\hat{S}^2 = S(S+1)$$

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = \frac{3}{4} + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 + \frac{3}{4}$$

$$\hat{s}_1\hat{s}_2 = \frac{1}{2}(S+1)S - \frac{3}{4}$$

Eigenwerte  $S=0: -\frac{3}{4}$   
 $S=1: \frac{1}{4}$

Def.  $\tilde{H} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - (E_S - E_T) \hat{s}_1 \hat{s}_2$

hat Eigenwerte  $E_0, E_1$  für  $J = 0, 1$

Energieachse schieben,  $J_0 := E_S - E_T$

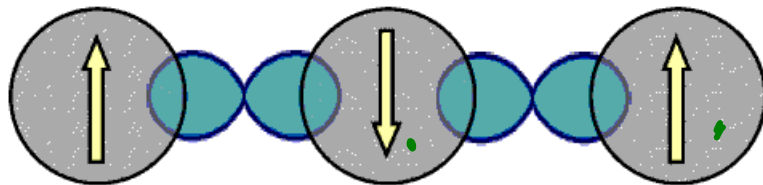
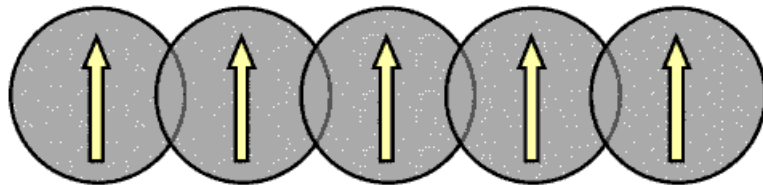
$$\Rightarrow H = -J \hat{s}_1 \hat{s}_2$$

hängt vom  $\angle$  zw.  $\vec{s}_1$  und  $\vec{s}_2$   $\leftarrow$   
(Dipol WW:  $\vec{s}_1 \vec{r}$  und  $\vec{s}_2 \vec{r}$ )

# Wechselwirkungen lokalisierter Momente

Direkter Austausch

z. B. Fe, Co, Ni



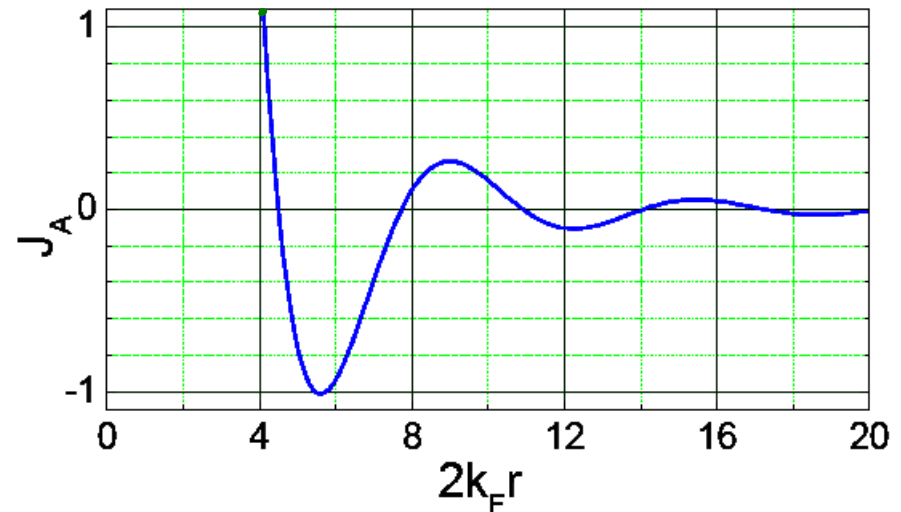
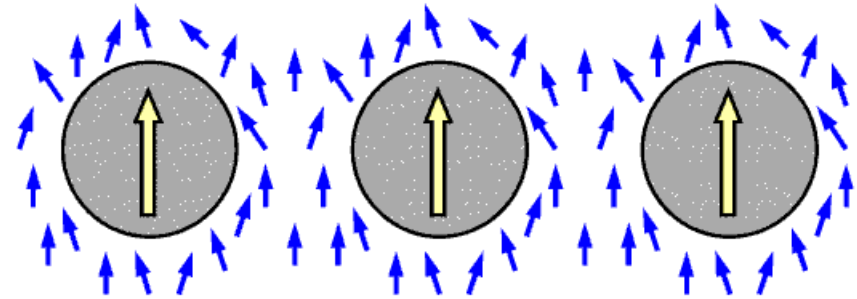
$Mn^{2+}$   $O^{2-}$   $Mn^{2+}$   $O^{2-}$   $Mn^{2+}$

Superaustausch über  
diamagnetische  $O^{2-}$ -Ionen

$Mn d_z^2 \uparrow \downarrow O p_z \uparrow \downarrow Mn d_z^2$

indirekter Austausch über Leitungs- $e^-$

z. B. Gd[4f]  $e^-$  Gd[4f]

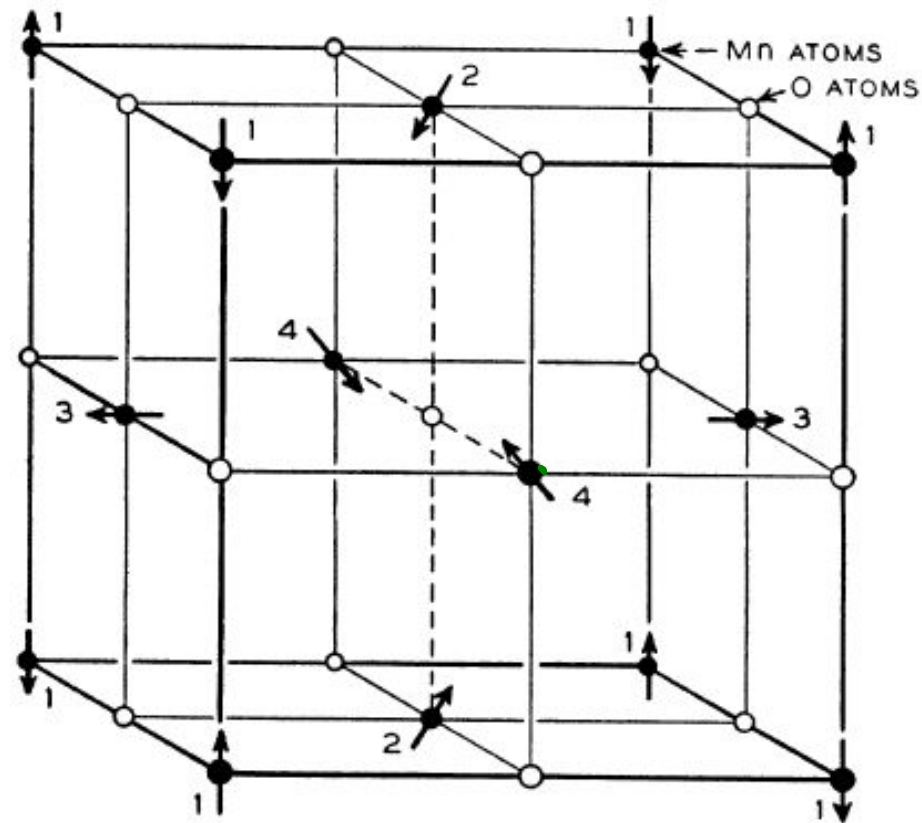


RKKY-Wechselwirkung

Austauschkonstante  $J_A$

Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida

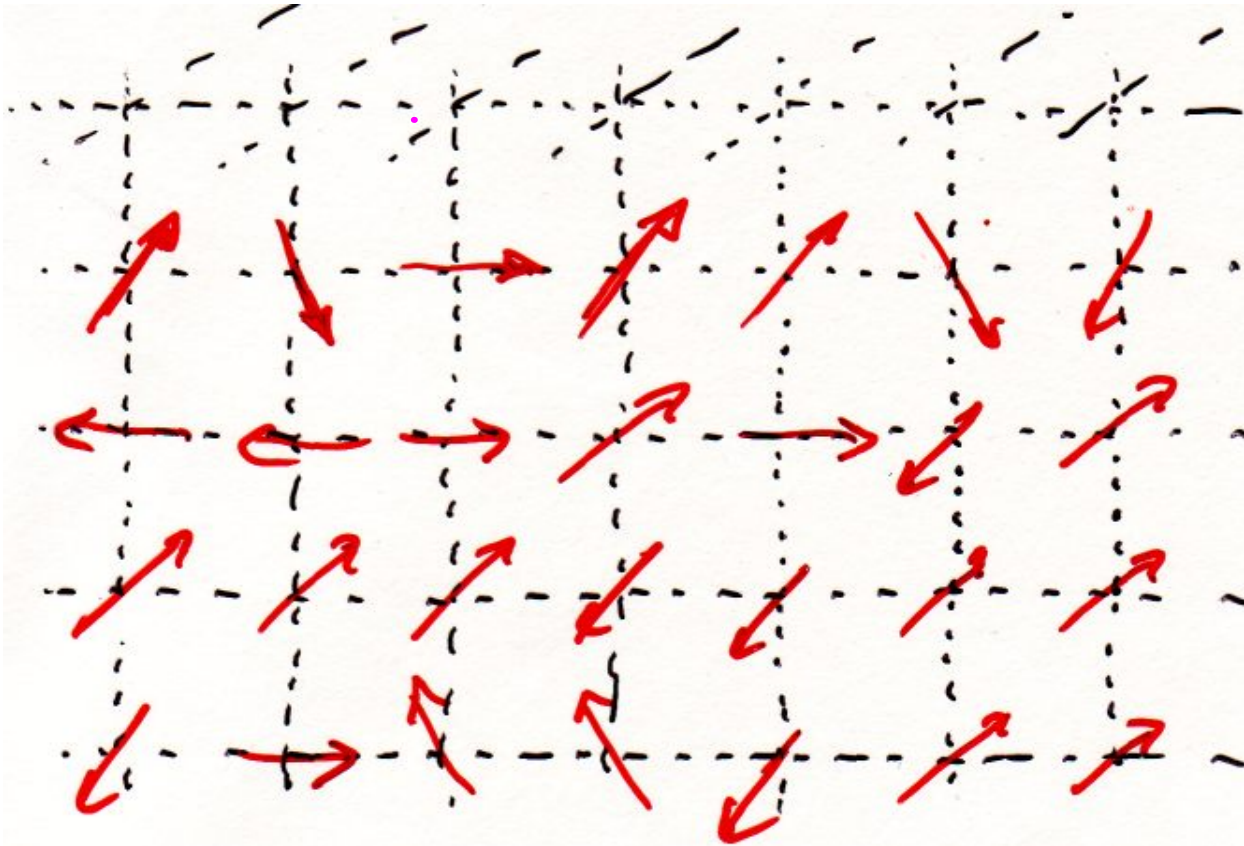
# Antiferromagnetische Kopplung durch Superaustausch



MnO crystal

# Heisenbergmodell

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \vec{H} \sum_i \vec{S}_i \quad J = E_S - E_T$$



Isingmodell: nur  $S_z$

W. Lenz-Ising?



# 2D-Isingmodell: Numerische Simulationen

Spin ist  $\uparrow$  oder  $\downarrow$

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \sum_i S_i H \quad ; \quad J_{ij} = \begin{cases} J; & \text{für NN} \\ 0; & \text{sonst} \end{cases}$$

Prog. wählt zufällig einen der Spins im Gitter

$$E_i = -S_i \left( J \sum_{j=NN} S_j + H \right) = -S_i H_i^{\text{eff}}$$

Monte Carlo  
Verfahren

$$p(S_i=1) = \frac{\exp(H_i^{\text{eff}}/T)}{\exp(H_i^{\text{eff}}/T) + \exp(-H_i^{\text{eff}}/T)}$$

"Würfel" Zahl  $\in 0 \dots 1$ ; falls  $< p \Rightarrow \uparrow$ , sonst  $\downarrow$

<Simulationen Ising 1-3>



# Einfachste Lsg. des Heisenbergmodells

Paramagnetismus wechselwirkender Momente

Molekularfeldnäherung