

Atomarer Diamagnetismus

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

Z_{eff} = e⁻-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

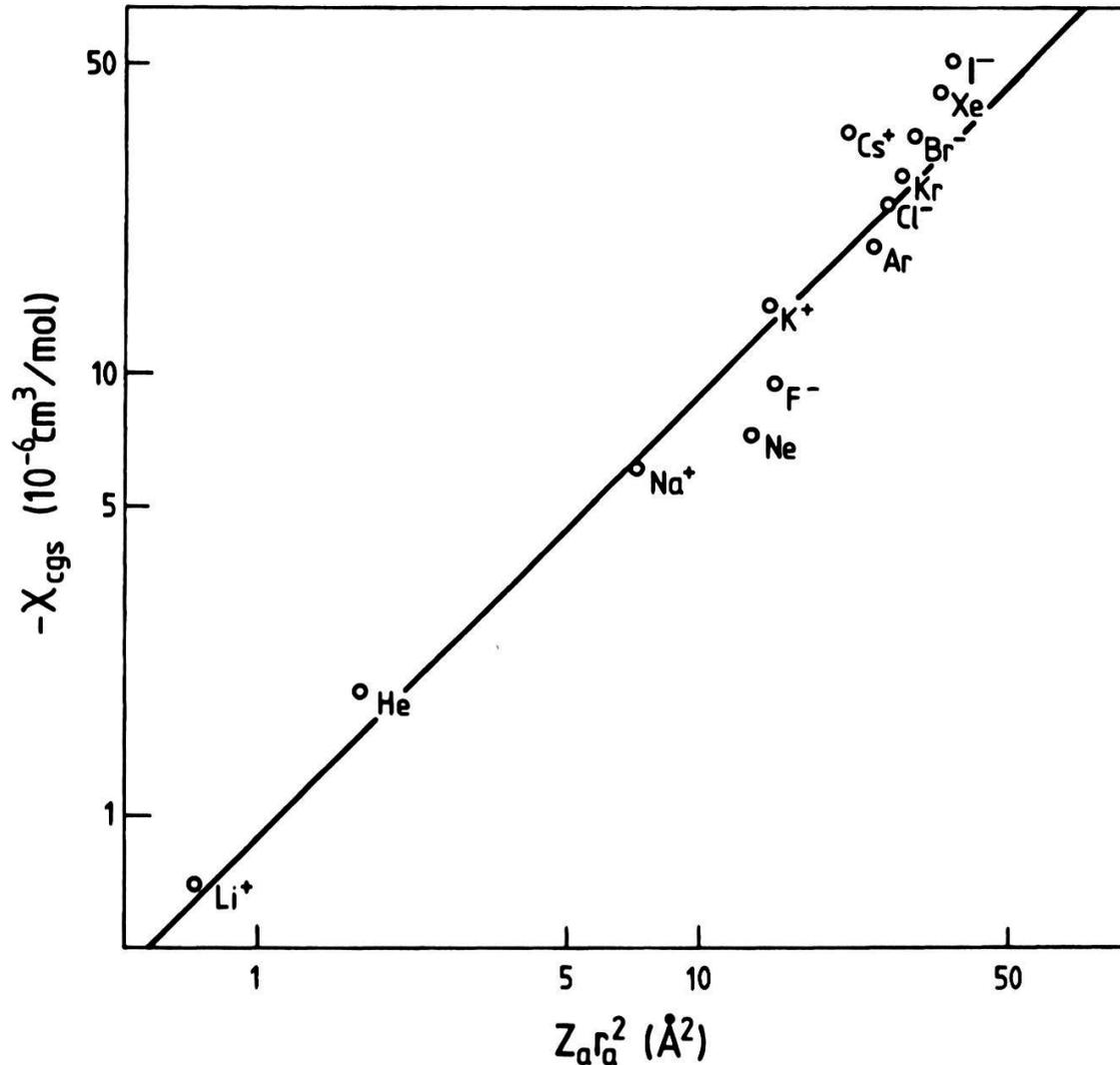


Fig. 8.1. Molar diamagnetic susceptibility (in cgs units) of atoms and ions with closed shells as function of $Z_a r_a^2$. In order to obtain the susceptibility of a material, e.g. a gas composed of these atoms or ions, one has to multiply by the density in mol cm^{-3} . If one inserts the value of the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

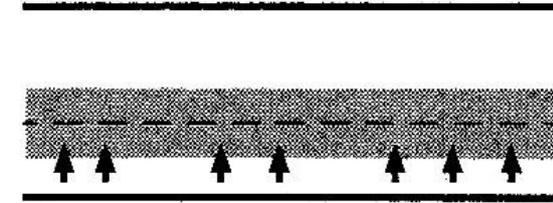
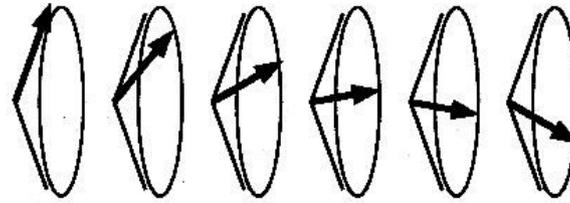
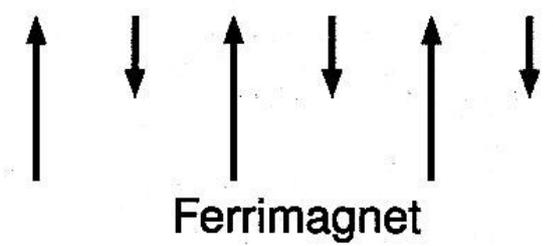
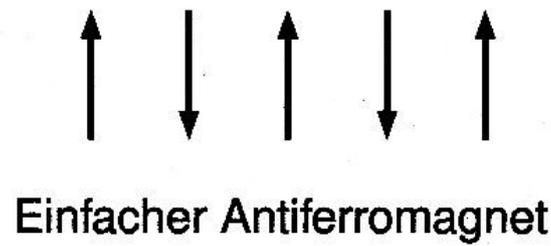
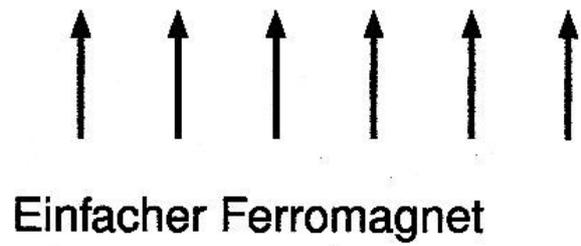
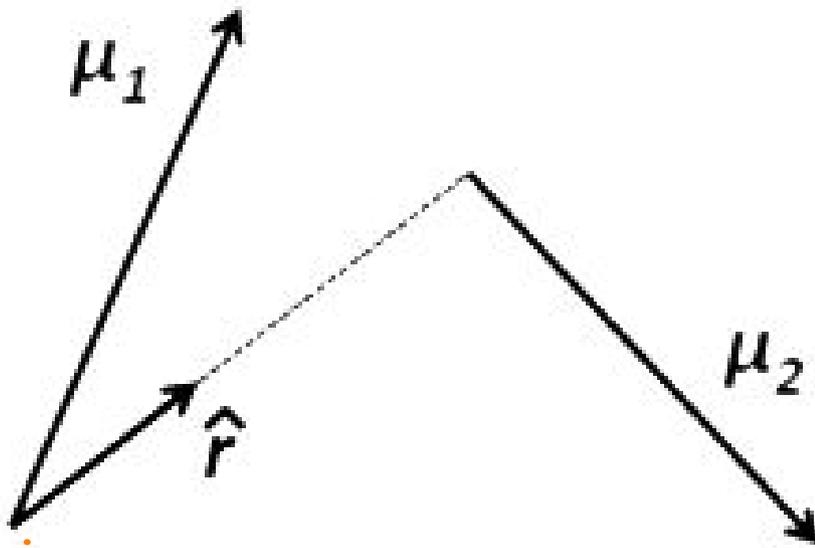


Bild 12.1: Ordnungszustände von Elektronenspins.

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

1.3_{jdk} magnetisch relevante Wechselwirkungen zwischen Elektronen



Die nicht.

Energie von μ_2 im Feld von μ_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

H₂ 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 Ψ (Ort und Spin)

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

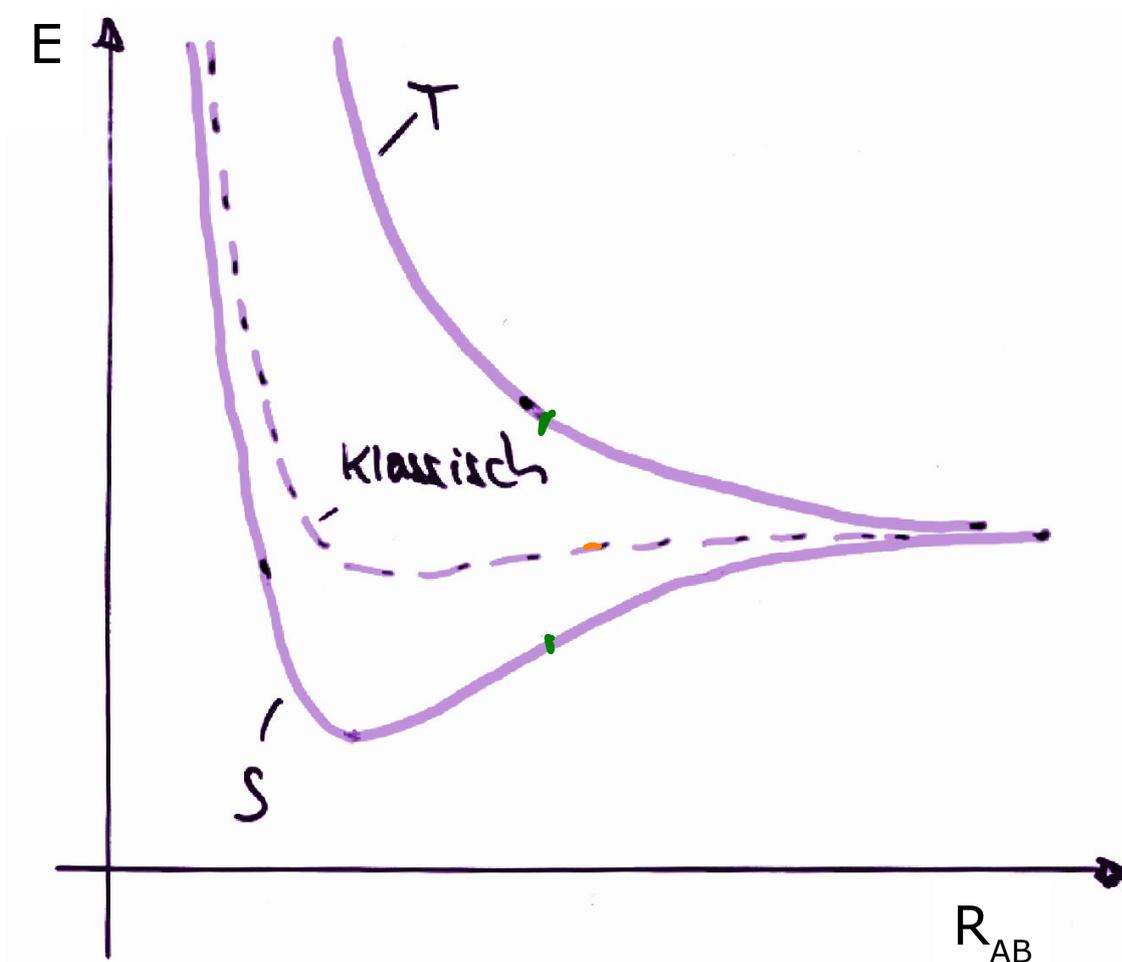
$$E = 2E_I + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

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

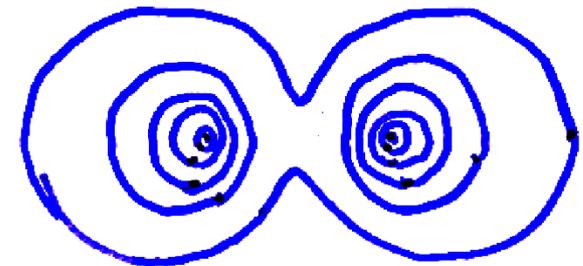
$$E = 2E_I + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

Triplett: ungebunden

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



Triplett



Singulett



H₂-Molekül in Heitler-London-Näherung

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

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

H₁, H₂ 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

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 2E_1 + \frac{C_{\pm} A}{1 \pm S} \quad \begin{array}{l} \text{Sing.} \\ \text{Tripl.} \end{array}$$

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

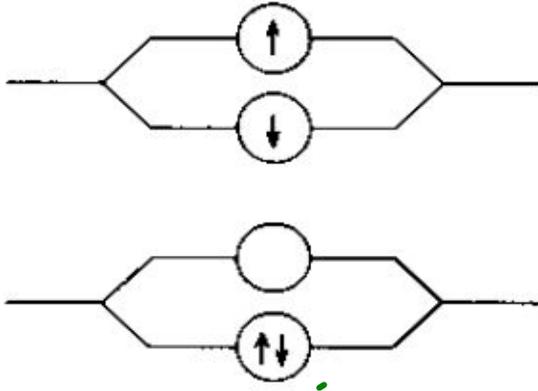
$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d^3r_1 d^3r_2 \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} \right) \Phi_A^*(1) \Phi_A(2) \Phi_B(1) \Phi_B^*(2)$$

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

Summa summarum:

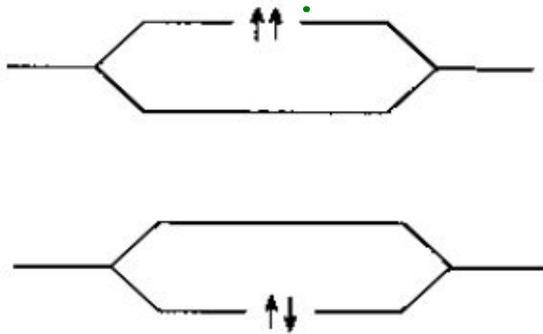
Elektrostatische WW erzeugt magnetische WW

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 4f 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

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

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, $J_0 := E_S - E_T$

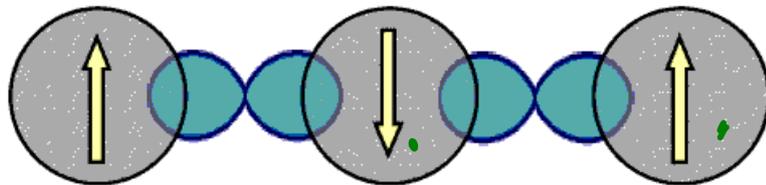
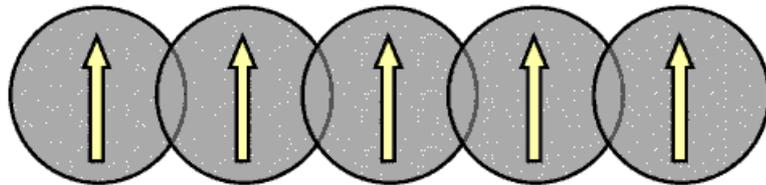
$$\Rightarrow H = -J \hat{s}_1 \hat{s}_2$$

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



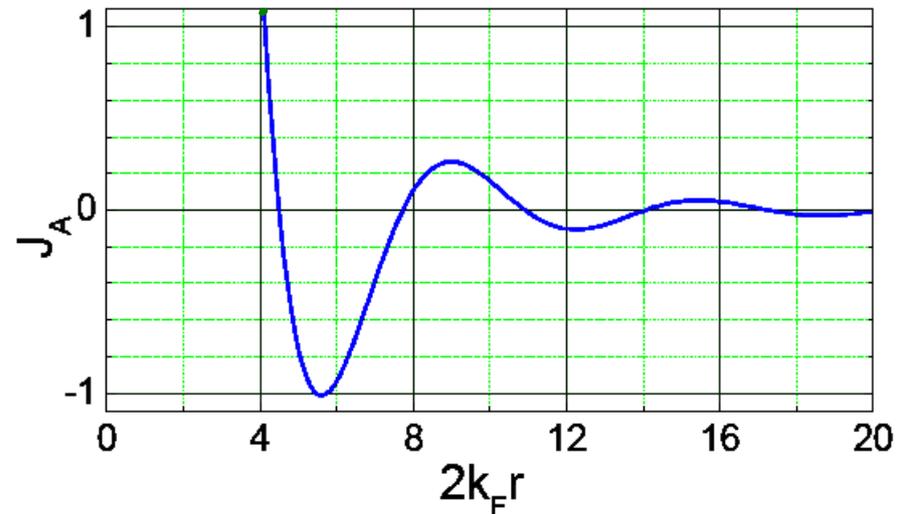
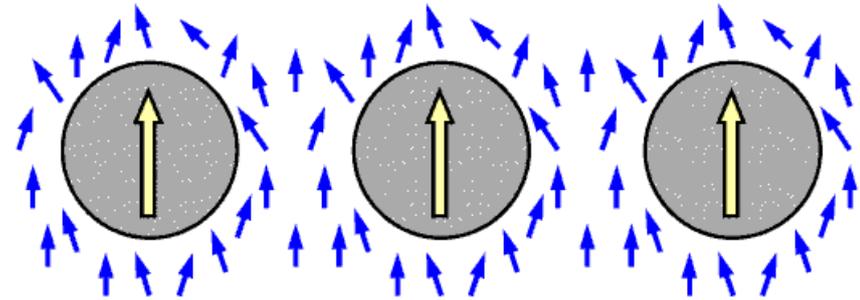
Mn^{2+} O^{2-} Mn^{2+} O^{2-} Mn^{2+}

Superaustausch über
diamagnetische O^{2-} -Ionen

$\text{Mn } d_z^2 \uparrow \downarrow \text{O } p_z \uparrow \downarrow \text{Mn } d_z^2$

indirekter Austausch über Leitungs- e^-

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

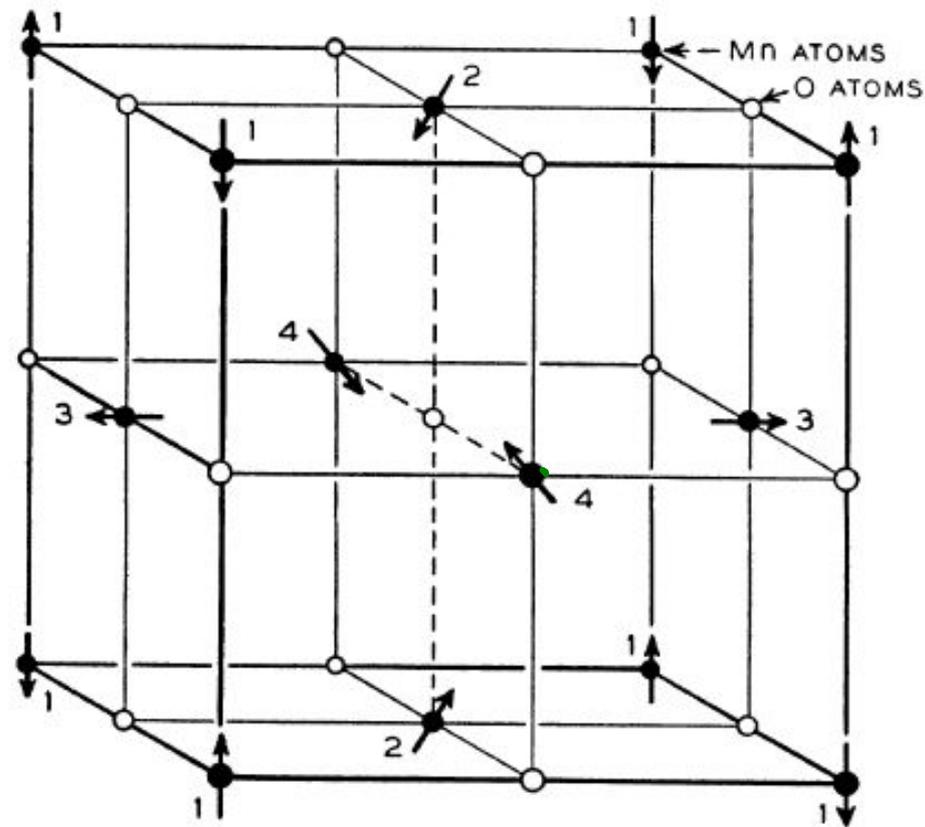


RKKY-Wechselwirkung

Austauschkonstante J_A

Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida

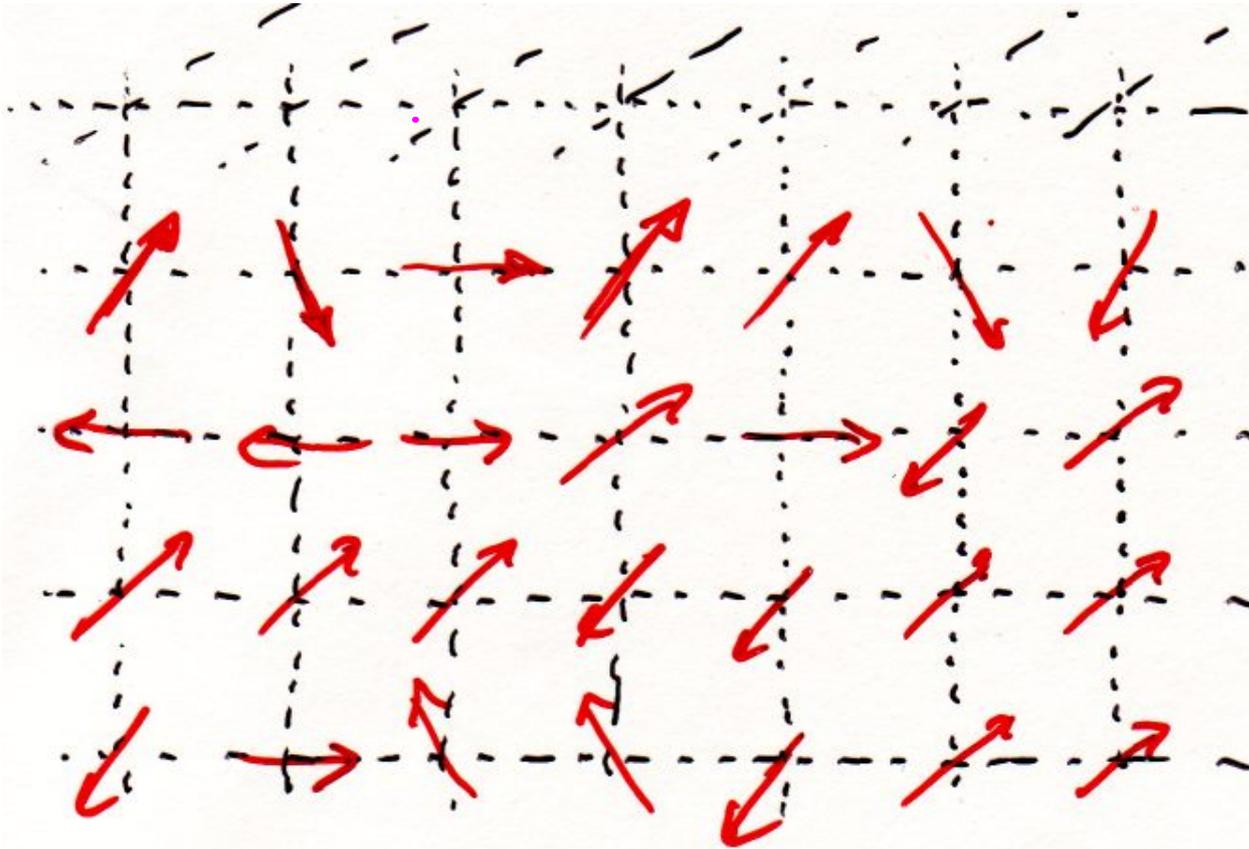
Antiferromagnetische Kopplung durch Superaustausch



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