



**Physik der
Kondensierten Materie 2**

Rudolf Gross

SS 2021

Teil 18

Vorlesungsstunde: 10.05.2021-2

• Langevin-Paramagnetismus in Isolatoren

(ii) *quantenmechanische Betrachtung, $J = 1/2$ - System* $\rightarrow E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +g_J \mu_B \frac{J}{\hbar} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = \pm \frac{1}{2} g_J \mu_B B_{\text{ext}}$
 $\rightarrow m_J = \pm 1/2$
 $\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} g_J \mu_B$

- Statistik: mittleres magnetisches Moment in z-Richtung

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_{\text{eff}}} = \tanh\left(\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) \rightarrow \frac{M}{M_s} = \tanh\left(\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T}\right) \xrightarrow{\frac{\mu_{\text{eff}} B_{\text{ext}}}{k_B T} \ll 1} \chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}}\right)_{T,V} = \frac{\mu_0 n \mu_{\text{eff}}^2}{k_B T} = \frac{C}{T}$$

(iii) *quantenmechanische Betrachtung, $J > 1/2$ - System* $\rightarrow E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +g_J \mu_B \frac{J}{\hbar} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}}$
 $\rightarrow m_J = -J, \dots, +J$

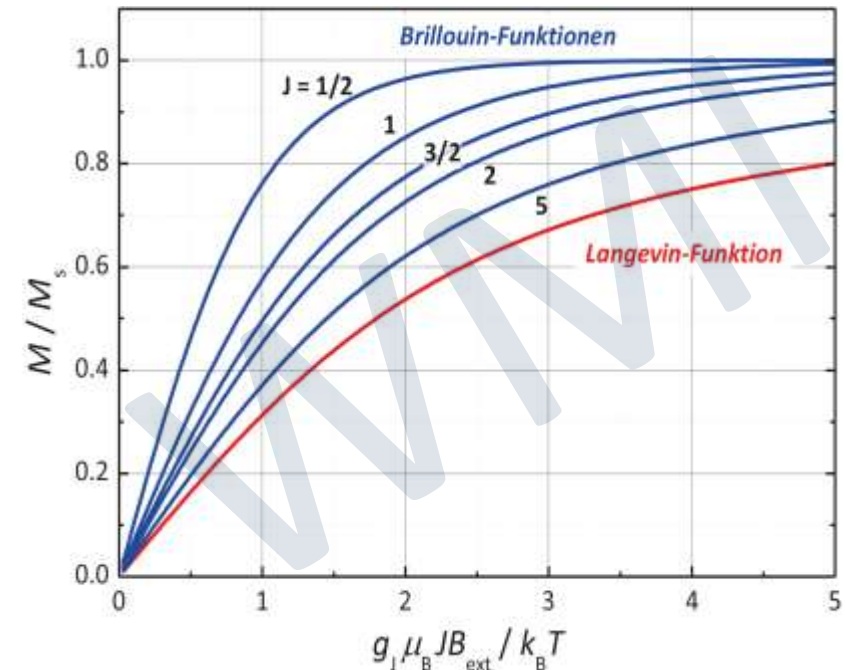
- Statistik: mittleres magnetisches Moment in z-Richtung

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=+J} m_J \exp(-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T)}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=+J} \exp(-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T)} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

mit Zustandssumme $Z = \sum_{m_J} \exp(-m_J x)$, $x = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T}$

\rightarrow Brillouin-Funktion $B_J(y)$

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right) \quad \text{mit } y = xJ = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} J$$



für $y \ll 1$: $B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y = \frac{J+1}{3} x$ mit $y = xJ = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} J$

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{J+1}{3} \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} = \frac{(J+1)g_J \mu_B}{3k_B T} B_{\text{ext}}$$

mit $M_s = n g_J \mu_B J$

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{T,V} = \frac{\mu_0 n J (J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

Curie-Konstante: $C = \frac{\mu_0 n J (J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 n p^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 n \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$

effektive Magnetonezahl

$$p = g_J \sqrt{J(J+1)}$$



- **Anwendung von paramagnetischen Salzen: Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung**

- **Para- und Diamagnetismus in Metallen**

- **Landau-Diamagnetismus:** Änderung der Energie durch Umbesetzung der Elektronen auf Landau-Zylinder
- **Pauli-Paramagnetismus:** Änderung der Energie durch Spin-Aufspaltung in B_{ext}

$$E = \underbrace{\left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2}_{\text{Bahnbewegung}} \pm \underbrace{\mu_B B_{\text{ext}}}_{\text{Spin}}$$

Bahnbewegung

Spin

$$\mu_s = -g_s \mu_B m_s \approx \mp \mu_B$$

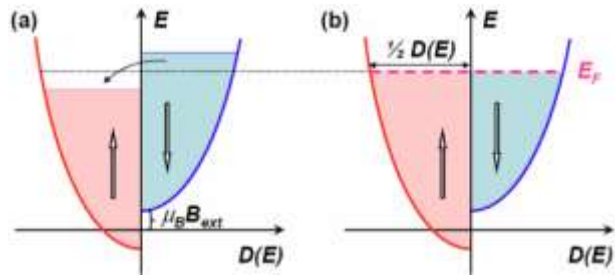
mit $g_s \approx 2, m_s = \pm 1/2$

aus $\mathcal{F} = U - TS \approx U$ folgt:

$$M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{V,T}$$

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M_i}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{V,T} = -\frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext}}^2} \right)_{V,T}$$

• Pauli-Paramagnetismus in Metallen



$$M = (n_+ - n_-)\mu_B \quad \Rightarrow \quad M = \frac{\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{V} D(E_F)$$

$$\text{für freie Elektronen: } D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{nV}{k_B T_F}$$

$$\chi_P = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{T,V} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{D(E_F)}{V} = n \frac{3\mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F} = \frac{C}{T} \cdot \frac{T}{T_F} = \text{const.}$$

- zum Vergleich: Langevin-Paramagnetismus von Spin- $\frac{1}{2}$ -System: $\chi = n \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T} \Rightarrow \chi_P \simeq \chi \frac{T}{T_F}$

→ χ_P um Faktor T/T_F gegenüber χ von gebundenen Elektronen reduziert: Pauli-Blocking

• Landau-Diamagnetismus in Metallen

- freies Elektronengas $\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P$

$$\chi = \chi_L + \chi_P = n \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_F} \quad \text{gesamte Suszeptibilität der itineranten Elektronen}$$

hierzu kommt aber noch der Diamagnetismus der gebundenen Elektronen der Ionenrümpfe (Edelgaskonfiguration) hinzu

→ **Metalle können sowohl diamagnetisch (z.B. Cu, Ag, Au) als auch paramagnetisch (z.B. Li, Na, K, Rb) sein**

Kapitel 12

Magnetismus

WMM

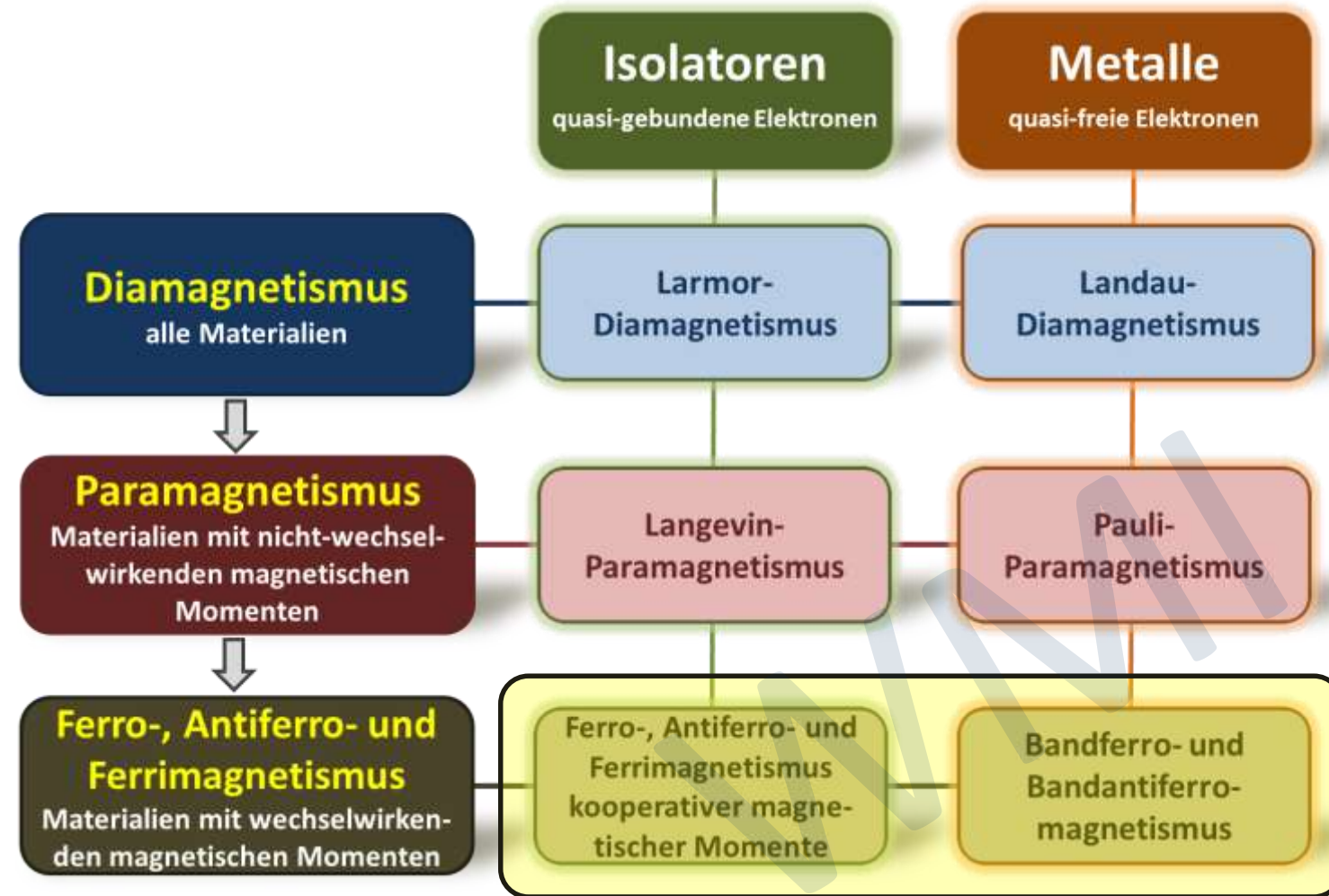
12.5 Kooperativer Magnetismus

- Diskussion von Materialien mit wechselwirkenden magnetischen Momenten

– Materialien zeigen unterhalb von Ordnungstemperatur ohne äußeres Feld geordnete magnetische Momente:
Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus

– Ordnungstemperaturen:
Curie-Temperatur T_C (FM)
Néel-Temperatur T_N (AFM)

– Welche WW verursacht Ordnung?
 → **quantenmechanische Austausch-WW**
 (Heisenberg, Dirac: 1926)
 → Dipol-Dipol-WW spielt kaum eine Rolle



12.5.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

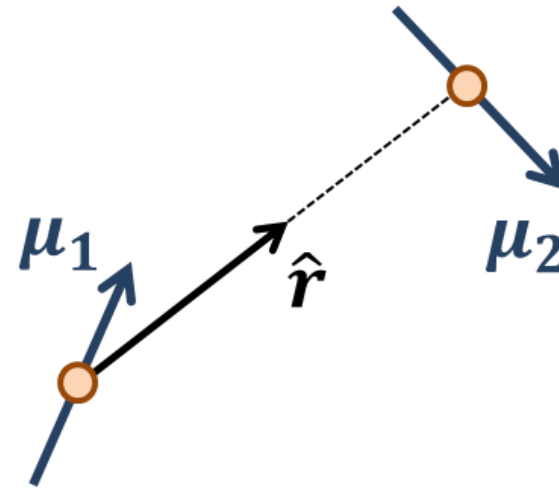
- Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen atomaren magnetischen Momenten ist schwach

– **Abschätzung:**

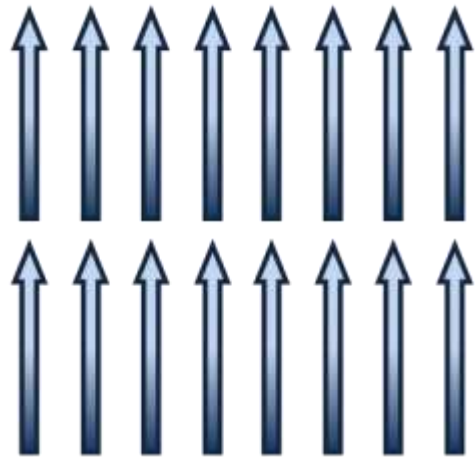
- zwei magnetische Dipolmomente $\mu_1 = \mu_2 = \mu_B$
- Abstand der Momente: $r = 2 \text{ \AA}$

$$E_{\text{dd}} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot \hat{r})(\mu_2 \cdot \hat{r})}{r^3}$$

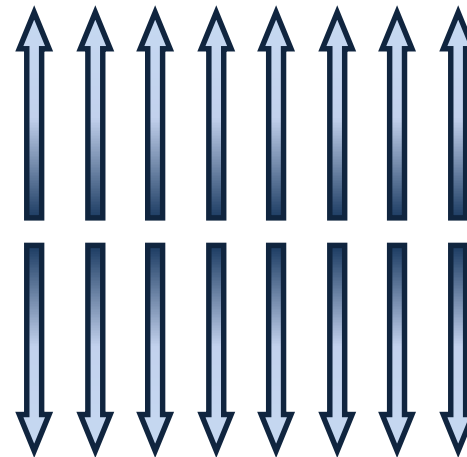
$$E_{\text{dd}} \lesssim 0,1 \text{ meV} \quad \text{bzw.} \quad E_{\text{dd}}/k_B \lesssim 1 \text{ K}$$



12.5.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung



Ferromagnetismus



Antiferromagnetismus

schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkung (~ 1 K) kann nicht die gemessenen hohen Ordnungstemperaturen erklären

→ Austauschwechselwirkung dominiert
(Heisenberg, Dirac: 1926)

Material	Curie-Temperatur T_C (K)
Ni	633
Fe	1041
Co	1423
Permalloy	≈ 850
NdFeB	≈ 580
SmCo	≈ 950

Material	Néel-Temperatur T_N (K)
Cr	308
Fe ₂ O ₃	948
CoO	291
NiO	525
Cr ₂ O ₃	308
MnO	116

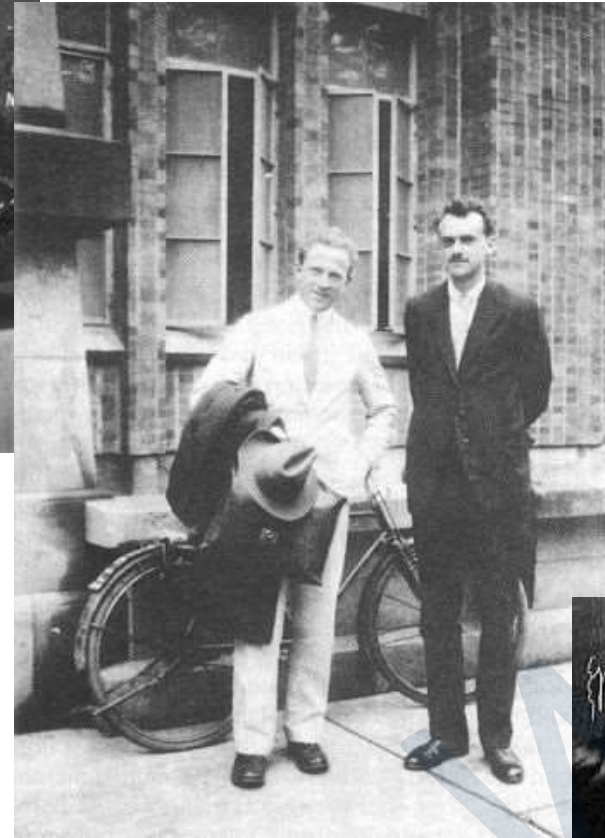
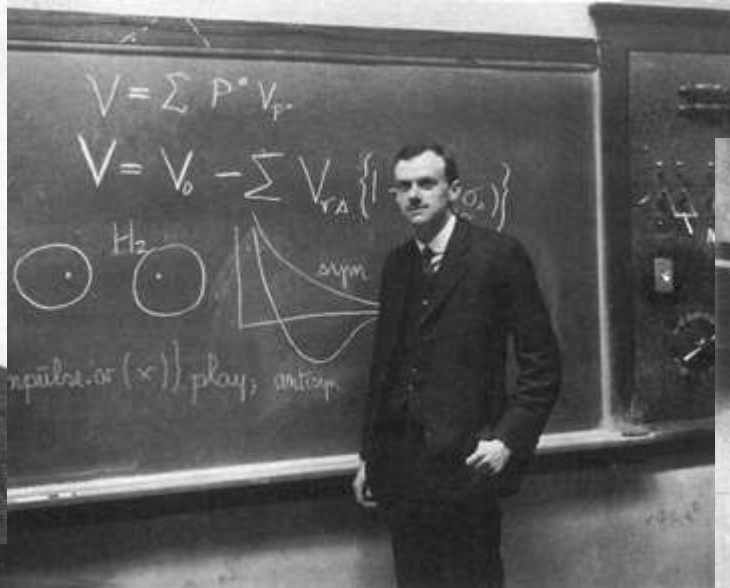
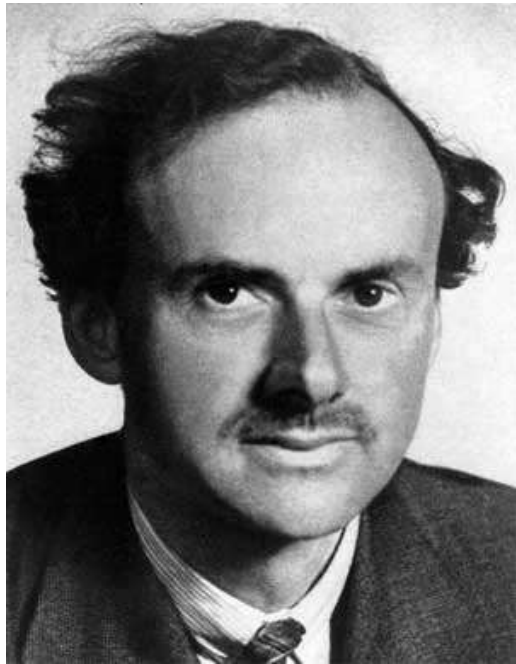
12.5.2 Austausch-Wechselwirkung



Werner Heisenberg (1901–1976)
Nobelpreis für Physik 1932

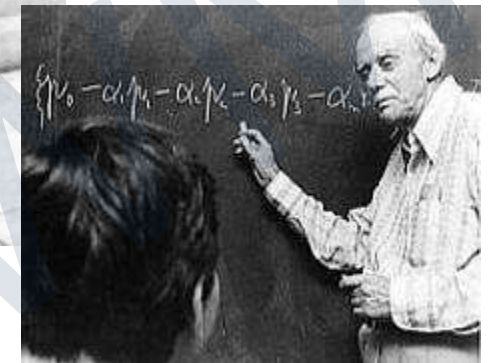
„für die Begründung der Quantenmechanik, deren Anwendung unter anderem zur Entdeckung der allotropen Formen des Wasserstoffs geführt hat“

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung



Paul Dirac (1902 – 1984)
Nobelpreis für Physik 1933 (zusammen mit Erwin Schrödinger)

„für die Entdeckung neuer produktiver Formen der Atomtheorie“



12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Frage: Was ist die Größe und physikalische Ursache der Austausch-WW zwischen lokalisierten Elektronen?

(Diskussion der Austausch-WW zwischen itineranten Leitungselektronen folgt später)

- Diskussion der Austausch-WW erfolgte bereits bei der Diskussion der **kovalenten Bindung**

→ nur Wiederholung der wichtigen Fakten

- Diskussion der Grundidee anhand von zwei Elektronen auf benachbarten Gitterplätzen

➤ Gesamtwellenfunktion der beiden Elektronen muss antisymmetrisch sein (Fermionen)

- **Symmetrische Spin-Funktion**: Spin-Triplett, parallel Spin-Stellung

→ **antisymmetrische Ortsfunktion** (Elektronen können wegen Pauli-Verbot nicht gleichzeitig auf demselben Gitterplatz sein)

- **Antisymmetrische Spin-Funktion**: Spin-Singulett, antiparallele Spin-Stellung

→ **symmetrische Ortsfunktion** (Elektronen können sich auf beide Gitterplätze verteilen (delokalisieren) ohne Pauli-Verbot zu verletzen → Erniedrigung der kinetischen Energie durch Delokalisierung $\sim \hbar^2/2m\Delta x^2$)

Für welche Konfiguration ist Energie des Elektronensystems minimal?

- **Wichtig**: Symmetrie der Spin-Funktion (Spin-Stellung) ist direkt an Symmetrie der Ortsfunktion und damit an Stärke der Coulomb-Wechselwirkung gekoppelt → **Minimierung der Coulomb-Energie bestimmt Spin-Stellung**

- **Austauschwechselwirkung:**

→ **Minimierung der Coulomb-Energie unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Heisenbergschen Unschärferelation**

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Wiederholung: Wasserstoff-Molekül in Heitler-London oder Valenzbindungsnaherung
 - Ausgangspunkt für Zweielektronen-Wellenfunktion $\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ist Produkt von Atomorbitalen $\phi_{A,B}$

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2)$$

$$\Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

- **symmetrische und antisymmetrische Ortswellenfunktion**

$$\Psi^{s,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)]$$

Normierung:

$$\Psi^{s,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} ([\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2)] \pm [\phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)])$$

S = Überlappintegral

Heitler-London Ansatz vernachlässigt gleichzeitige Anwesenheit beider Elektronen an einem Kern enthält deshalb keinen ionischen Bindungsanteil → reine Valenzbindung

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Berechnung des Erwartungswert von $E^{S,a}$ von H_2 -Molekül mit Ansatz für Zweielektronen-Wellenfunktion

$$E^s(R) = 2E_{1s} + \frac{V + A}{1 + S}$$

$$E^a(R) = 2E_{1s} + \frac{V - A}{1 - S}$$

$$\langle E^{S,a} \rangle = \int \Psi_{S,a}^* \mathcal{H} \Psi_{S,a} dV$$

Coulomb-Integral $V = \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \phi_B^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2)$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2) \phi_B^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

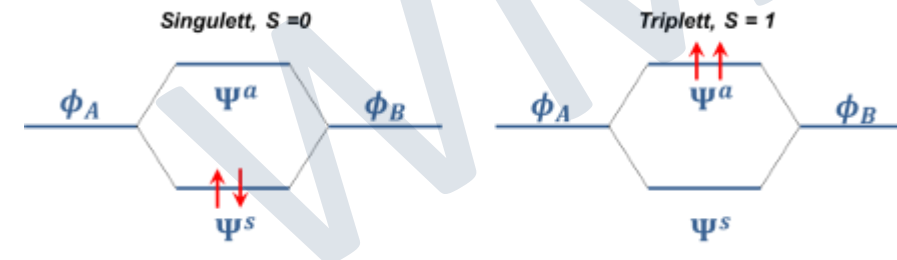
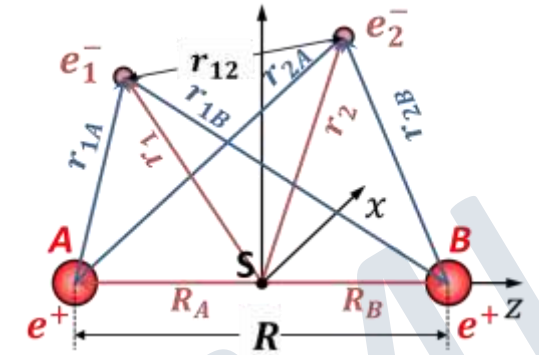
Austausch-Integral $A = \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \phi_B^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1)$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2) \phi_B^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2)$$

Überlapp-Integral $S = \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \phi_B^*(\mathbf{r}_2) \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2)$

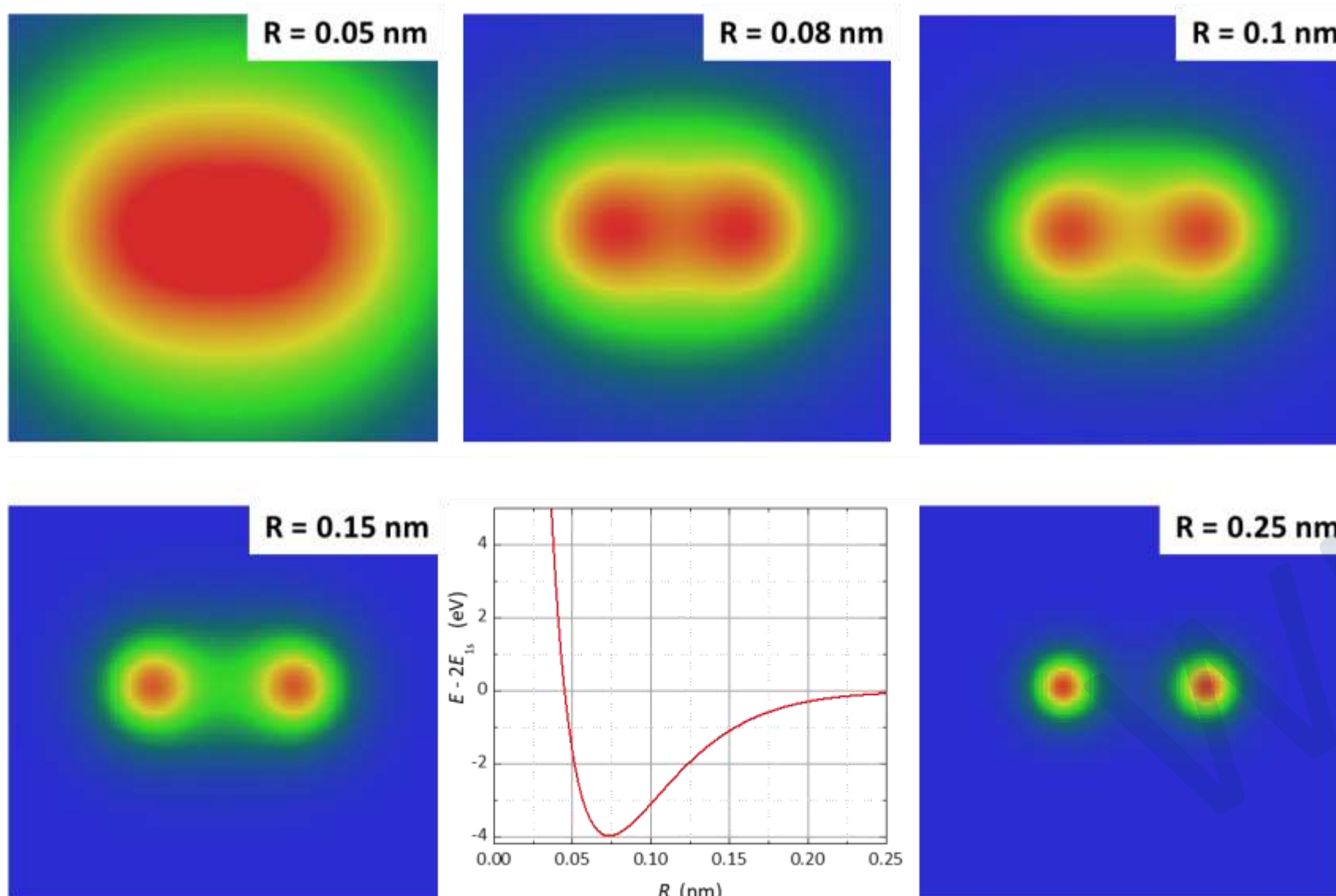
$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_2) \phi_B^*(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \\ \hat{H}_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_{e1}^2 + \nabla_{e2}^2] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right] \\ \hat{H}_1 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right] \end{aligned}$$



12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Energiekurve $E^S(R)$ und Elektronendichte für Wasserstoff-Molekül



12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Berechnung von $J_A = E^s - E^a$ für symmetrisches Potenzial $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ mit Heitler-London Ansatz

– mit $\Psi^{s,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)]$ folgt für $E^{s,a} = \int \Psi_{s,a}^* V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_{s,a} dV$

$$E^{s,a} \simeq 2c^2 \int \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$$

$$\pm 2c^2 \int \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_A(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$$

wir nehmen an, dass sich Energieunterschied im Wesentlichen aus dem Unterschied der potenziellen Energie ergibt

$$J_A = E^s - E^a \simeq 4c^2 \int \phi_A^*(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_A(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$$

Austauschkonstante

- Vorzeichen der Austauschkonstante bestimmt relative Spin-Stellung

$$J_A > 0 \Rightarrow E^a < E^s$$

ferromagnetische Kopplung (antisymmetrische Ortsfunktion \rightarrow symmetrische Spin-Funktion)

$$J_A < 0 \Rightarrow E^s < E^a$$

antiferromagnetische Kopplung (symmetrische Ortsfunktion \rightarrow antisymmetrische Spin-Funktion)

Vorzeichen hängt von $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ab: enthält El.-El.-WW (repulsiv) und WW der Elektronen mit den Ionen (attraktiv)

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Heisenberg-Modell: Einführen von Hamilton-Operator, der nur auf Spins wirkt und gleiche Energieaufspaltung liefert
 - Vorgehensweise möglich, da eindeutige Zuordnung **antisymmetrische Orts-WF** \Leftrightarrow **symmetrische Spin-WF und umgekehrt** existiert

Heisenberg-Modell

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \frac{1}{4}(E^s + 3E^a) - (E^s - E^a) \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

- **Beweis:** Einsetzen von Eigenwerten des Operators $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ ergibt Eigenwerte E^s und E^a für Singulett- und Triplett-Zustand

es gilt: $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$

parallele Spins: $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = 2\hbar^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \Rightarrow \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = +\frac{1}{4}\hbar^2$

antiparallele Spins: $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = 0 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \Rightarrow \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -\frac{3}{4}\hbar^2$

Einsetzen in $\mathcal{H}_{\text{spin}} = \frac{1}{4}(E^s + 3E^a) - (E^s - E^a) \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ ergibt

antisym. Ortsfunktion \rightarrow sym. Spin-Funktion (parallele Spins) $\Rightarrow \langle \mathcal{H}_{\text{spin}} \rangle = \frac{1}{4}E^s + \frac{3}{4}E^a - (E^s - E^a) \frac{1}{4} = E^a$

sym. Ortsfunktion \rightarrow antisym. Spin-Funktion (antiparallele Spins) $\Rightarrow \langle \mathcal{H}_{\text{spin}} \rangle = \frac{1}{4}E^s + \frac{3}{4}E^a - (E^s - E^a) \left(-\frac{3}{4}\right) = E^s$

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

$$\rightarrow \mathcal{H}_{\text{spin}} = \underbrace{\frac{1}{4}(E^s + 3E^a)}_{\text{konstanter Term kann weggelassen werden}} - \underbrace{(E^s - E^a)}_{J_A} \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rightarrow$$

$$\mathcal{H}_A = -J_A \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

Wichtig: es geht nur paarweise WW ein

– erweitern von WW auf paarweise WW aller Momente in Festkörper:

→ aufsummieren über alle Paar-WW mit abstandsabhängiger Austauschkonstante $J_A(r_{ij})$

$$\mathcal{H}_A = - \sum_{j \neq i, i > j} J_A(r_{ij}) \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

Heisenberg-Modell

Einschränkung $i > j$ vermeidet Doppelzählung, nur paarweise WW

$$\mathcal{H}_A = - \sum_{j \neq i, i > j} J_A(r_{ij}) \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \mathbf{B}_{\text{ext}} \cdot \sum_{i=1}^N g_s \mu_B \frac{\mathbf{s}_i}{\hbar}$$

mit externem Magnetfeld

oft ist Summation über z nächste Nachbarn mit gleichem r_{ij} ausreichend: $J_A(r_{ij}) \rightarrow J_A$

$$\mathcal{H}_{A,i} = - \frac{J_A}{\hbar^2} \sum_{j=1}^z \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

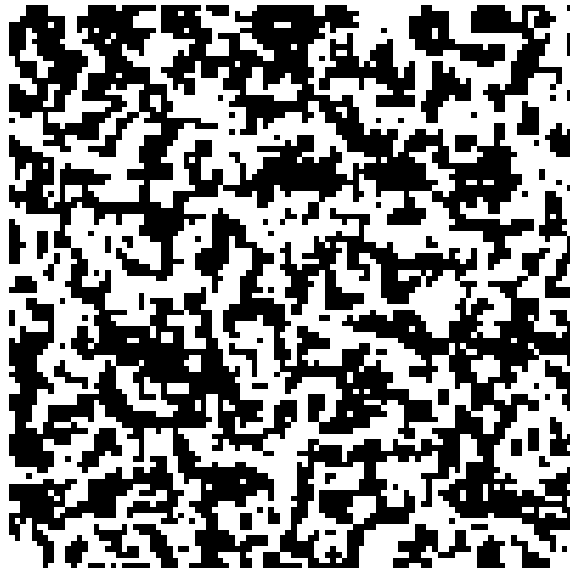
WW von i -tem Moment mit seinen z nächsten Nachbarn

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Ising-Modell: Zahl der Spin-Komponenten wird auf eins reduziert, parallel oder antiparallel zu Quantisierungsachse

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = - \sum_{j \neq i, i > j} J_A(r_{ij}) \frac{1}{\hbar^2} (S_z)_i \cdot (S_z)_j - B_{\text{ext},z} \cdot \sum_{i=1}^N g_s \mu_B \frac{(S_z)_i}{\hbar}$$

Ising-Modell



weit unterhalb des kritischen Punkts



am kritischen Punkt



Ernst Ising
(1900 – 1998)

12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Hubbard-Modell: einfaches Modell zur Beschreibung des Zusammenspiels von kinetischer Energie, Coulomb-Abstoßung und Pauli-Prinzip

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + \sum_i U n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$

erzeugt Elektron mit Spin σ am Platz i

vernichtet Elektron mit Spin σ am Platz j

Teilchenzahloperator $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$

Summation über nächste Nachbarn

Spin: $\sigma = \uparrow, \downarrow$

Hüpfen zwischen Nachbarplätzen, Hüpfamplitude t

Coulomb-Energie für Mehrfachbesetzung eines Gitterplatzes

es bisher noch nicht gelungen, die exakte Lösung des Hubbard-Modells – außer in den Grenzfällen von einer und unendlich vielen Dimensionen – zu finden

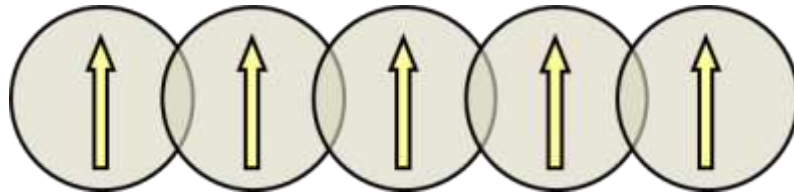
12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

- Unterscheidung von verschiedenen Typen der Austauschwechselwirkung

(nur qualitative Diskussion → Spezialvorlesungen)

- Austausch-WW hängt vom Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen statt
 - Überlapp muss nicht direkt sein, sondern kann auch über dazwischen liegende Atome vermittelt werden

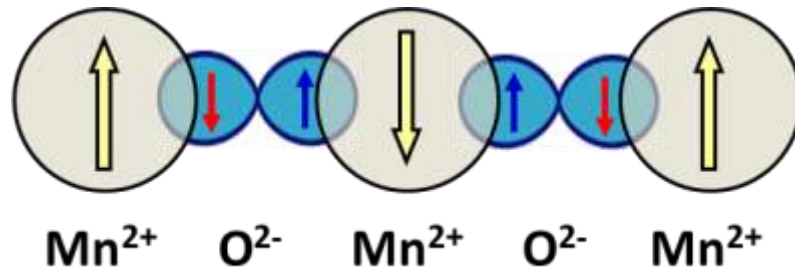
I. direkte Austausch-Wechselwirkung



direkter Überlapp der Wellenfunktionen der Gitteratome mit magnetischen Momenten

→ gute Beschreibung mit Heisenberg-Modell

II. Superaustausch-Wechselwirkung



kein direkter Überlapp der Wellenfunktionen der Gitteratome mit magnetischen Momenten

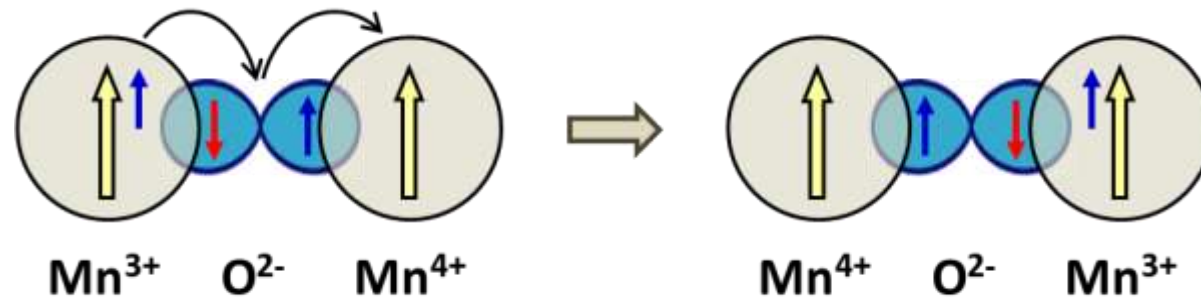
→ Vermittlung durch diamagnetische Zwischenatome, z.B. O^{2-}

→ formale Beschreibung mit Heisenberg-Modell mit effektiver Austauschkopplung

→ Beispiel: antiferromagnetischer 180° Superaustausch in magnetischen Oxiden

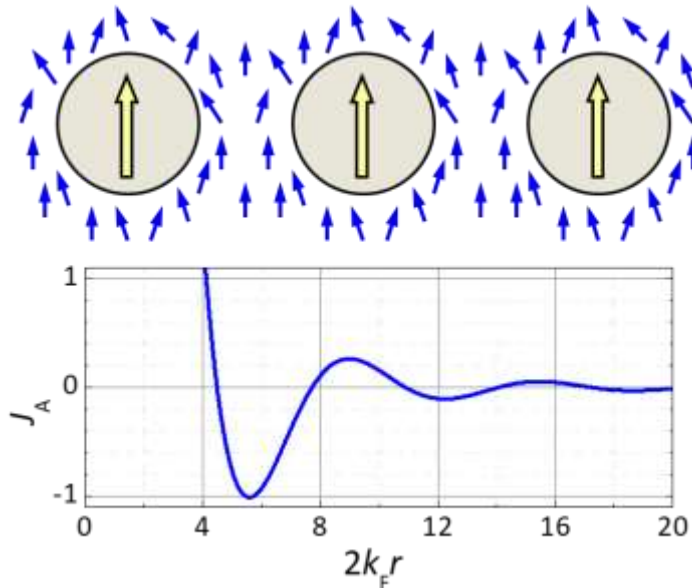
12.5.2 Austausch-Wechselwirkung

III. Doppelaustausch



reales Hüpfen von Ladungsträgern zwischen Ionen unterschiedlicher Valenz über Zwischenatome, z.B. O^{2-}
 → Hüpfen nur möglich, wenn lokale Spins parallel stehen
 → Hund'sche Kopplung

IV. Indirekter Austausch über Leitungselektronen: RKKY-Wechselwirkung (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida):



kein direkter Überlapp der Wellenfunktionen der Gitteratome mit magnetischen Momenten (z.B. lokalisierte 4f-Momente)
 → Vermittlung der WW über itinerante Leitungselektronen
 → längere Reichweite und oszillatorisches Verhalten

12.5.3 Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung

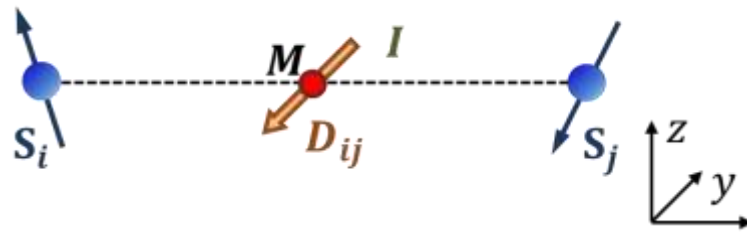
- Es gibt Spin-Spin-Wechselwirkungen, die von höherer Ordnung sind oder eine kompliziertere Form haben

- Wichtiges Beispiel: **Dzyaloshinskii-Moriya (DM) Wechselwirkung** (antisymmetrische Austausch-WW, Ursache: Spin-Bahn-WW)

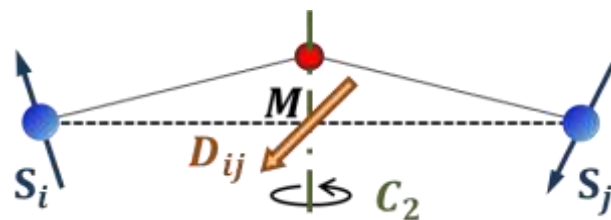
$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad \mathbf{D}_{ij} = \text{Dzyaloshinskii-Moriya-Vektor}$$

- Symmetriebetrachtung:

mit Inversionszentrum I



ohne Inversionszentrum I



Symmetrieoperation der Inversion: $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \Rightarrow \mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i = -\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$

→ \mathcal{H}_{DM} bleibt unter Inversionsoperation nur dann unverändert, wenn $\mathbf{D}_{ij} = 0$

→ **endliche DM-Wechselwirkung erfordert gebrochene Inversionssymmetrie**

Drehung um zweifache Drehachse C_2 : $S_{i,x} \rightarrow -S_{j,x}, S_{i,y} \rightarrow -S_{j,y}, S_{i,z} \rightarrow -S_{j,z}$

$$\mathcal{H}_{DM} = D_{ij,x} (S_{i,y}S_{j,z} - S_{i,z}S_{j,y}) + D_{ij,y} (S_{i,z}S_{j,x} - S_{i,x}S_{j,z}) + D_{ij,z} (S_{i,x}S_{j,y} - S_{i,y}S_{j,x})$$

ändert Vorzeichen unter C_2

→ \mathcal{H}_{DM} bleibt nur dann unter C_2 unverändert, wenn $D_{ij,z} = 0$

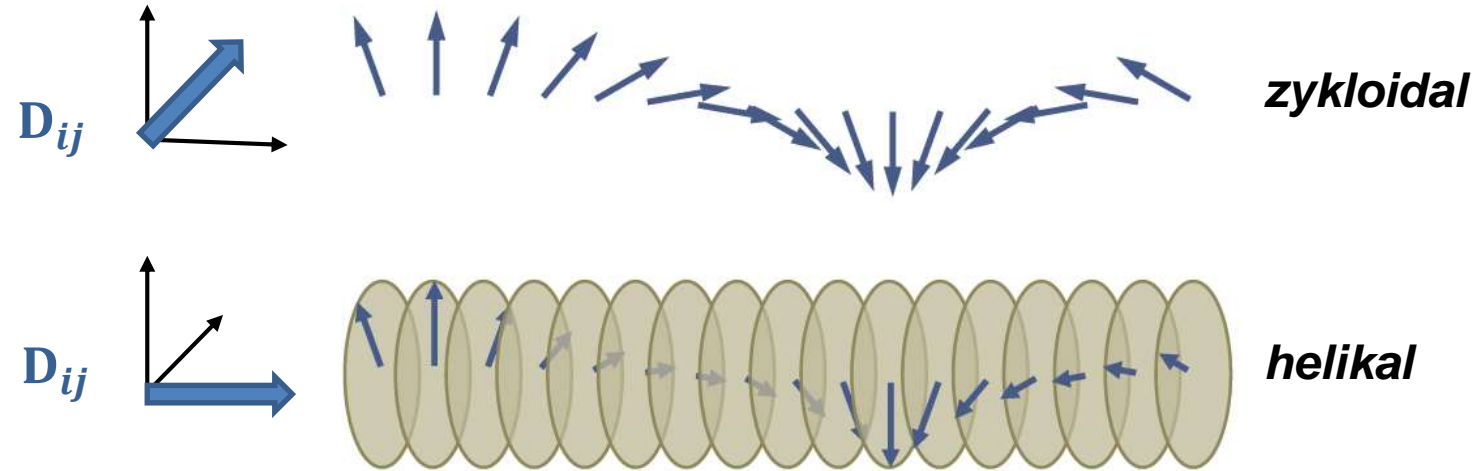
→ **\mathbf{D}_{ij} muss senkrecht zu Drehachse sein**

12.5.3 Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung

- DM-Wechselwirkungen führt zu gegenseitiger Verkantung benachbarter Spins

- *helikale* oder *zykloidale* Spinstruktur

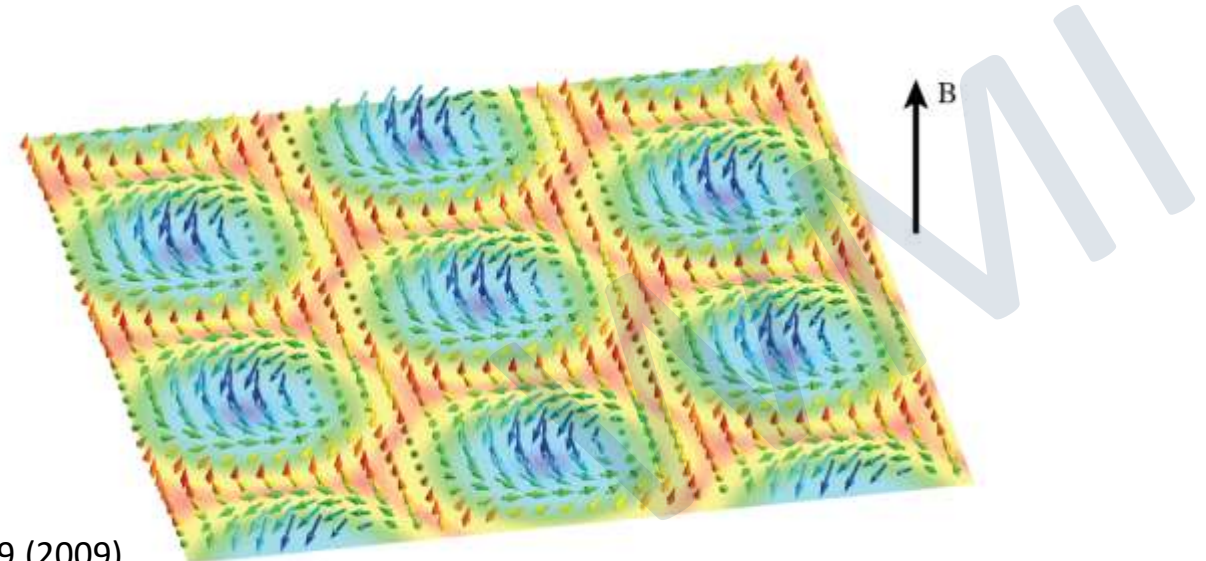
$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$$



- **Skymionen**

- topologische Spin-Texturen

hexagonales Skymionen-Gitter
(entdeckt am FRM 2)



S. Mühlbauer et al.,
"Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet". Science **323**, 915–919 (2009)

12.5.4 Spin-Bahn-Wechselwirkung

- Spin-Bahn-WW führt zu Kopplung von L und S zu J , ist typischerweise 10-100 mal kleiner als Austausch-WW

- semiklassische Betrachtung:

- im Ruhesystem des Elektrons erzeugt der um es kreisende Kern ein orbitales Magnetfeld \mathbf{B}_{orb} , das mit Spin-Moment $\boldsymbol{\mu}_s$ des Elektrons wechselwirkt

$$\mathbf{B}_{\text{orb}} = (\mu_0 I / 2r) \hat{\mathbf{n}} \quad \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \mathbf{s} / \hbar$$

- Wechselwirkungsoperator: $\mathcal{H}_{\text{SO}} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{\text{orb}}$

- Umformulierung:

$$\left. \begin{array}{l} \text{mit } \boldsymbol{\mu}_\ell = \pi r^2 I \hat{\mathbf{n}} \text{ und } \boldsymbol{\mu}_\ell = \frac{Ze}{2m_e} \boldsymbol{\ell} \text{ folgt } \mathbf{B}_{\text{orb}} = \frac{\mu_0 \boldsymbol{\mu}_\ell}{2\pi r^3} = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi m_e r^3} \boldsymbol{\ell} \\ \text{wir benutzen } \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \simeq -2 \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\mathbf{s}}{\hbar} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{s} \text{ und } \mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2 \end{array} \right\}$$

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{\text{orb}} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} = \lambda \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}$$

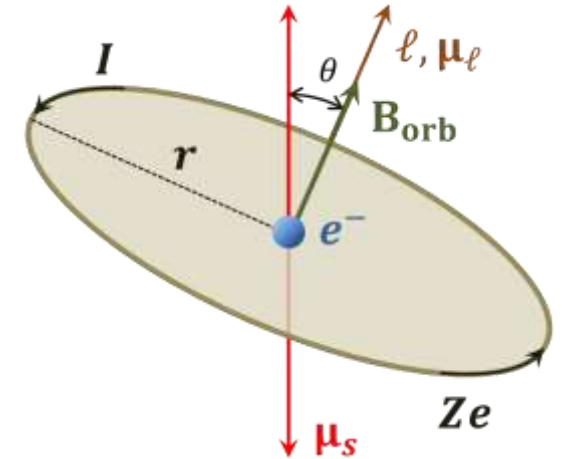
$$\text{es gilt: } \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_B^3 n^3 (\ell+1) \left(\ell + \frac{1}{2}\right) \ell} \propto Z^3 \Rightarrow E_{\text{SO}} \propto Z^4$$

- Größenordnungen von B_{orb} und E_{SO} :

$$\text{für } \mu_s \simeq \mu_B \text{ erhalten wir: } E_{\text{SO}} \simeq 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot B_{\text{orb}} [\text{T}] \quad \text{experimentelle Werte: } E_{\text{SO}} \simeq 10 - 100 \text{ meV} \Rightarrow B_{\text{orb}} > 1000 \text{ T}$$

- quantenmechanische Behandlung:

- relative Bewegung zwischen Elektron und Kern resultiert in effektivem Magnetfeld $\mathbf{B}^* = -\mathbf{v} \times \frac{\mathbf{E}}{2c^2} = \frac{1}{2m_e c^2} (\mathbf{p} \times \nabla \phi_{el})$



12.5.5 Zeeman-Wechselwirkung

- Wechselwirkung eines magnetischen Moments μ mit einem äußeren Magnetfeld B_{ext}

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}}$$

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} + g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}}$$

falls $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} > \mathcal{H}_{\text{so}}$

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}}$$

falls $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} < \mathcal{H}_{\text{so}}$

WMI

• Kooperativer Magnetismus

- Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten führt zu Ordnungsstrukturen
- entscheidende WW: (i) quantenmechanische Austausch-WW (Heisenberg, Dirac: 1926)
 → *Minimierung der Coulomb-WW unter Berücksichtigung von Pauli-Prinzip*
- (ii) Dipol-Dipol-WW ist von Größenordnung 0.1 meV (~ 1K) → spielt meist keine Rolle

• Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten magnetischen Momenten

i. Heisenberg-Modell:

Wechselwirkung kann durch effektiven Hamilton-Operator beschrieben, der nur auf Spin-Funktion wirkt und richtige Energieabsenkung liefert (nur Paar-Wechselwirkungen)

$$\mathcal{H}_A = - \sum_{j \neq i, i > j} \frac{J_A(r_{ij})}{\hbar^2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

$J_A > 0$: ferromagnetische Kopplung
 $J_A < 0$: antiferromagnetische Kopplung

oft ist Summation über z nächste Nachbarn mit gleichem r_{ij} ausreichend:

$$\mathcal{H}_{A,i} = - \frac{J_A}{\hbar^2} \sum_{j=1}^z \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

WW von i -tem Moment mit seinen z nächsten Nachbarn

ii. Hubbard-Modell:

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + \sum_i U n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$

Summation über nächste Nachbarn

Spin: $\sigma = \uparrow, \downarrow$

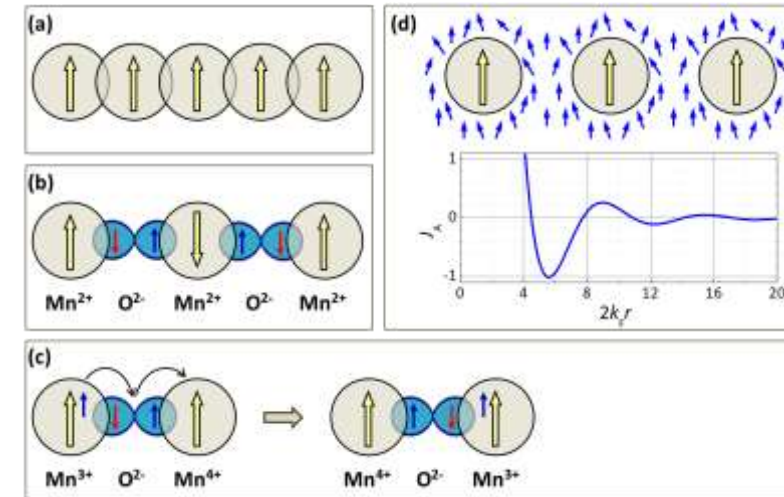
Hüpfen zwischen Nachbarplätzen, Hüpfamplitude t

Coulomb-Energie für Mehrfachbesetzung eines Gitterplatzes

• Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten magnetischen Momenten

Austausch-Wechselwirkungsarten:

- (a) direkte Austausch-WW
- (b) Superaustausch
- (c) Doppelaustausch
- (d) RKKY-Wechselwirkung



• Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung

- es gibt Spin-Spin-Wechselwirkungen, die von höherer Ordnung sind oder eine kompliziertere Form haben
- Beispiel: **Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung** - tritt nur bei gebrochener Inversionssymmetrie auf, Ursache ist Spin-Bahn-WW

$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad \text{resultiert in Verkippung von Spins aus kollinearer Anordnung}$$

• Spin-Bahn-Kopplung

klassische Betrachtung: im Ruhesystem des Elektrons erzeugt der um dieses umlaufende Kern mit Ladung Ze einen Kreisstrom I und damit ein Magnetfeld B_{orb}

$$\mathbf{B}_{orb} = \frac{\mu_0 \mu_\ell}{2\pi r^3} = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi m_e r^3} \boldsymbol{\ell} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}_{so} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{orb} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} = \lambda \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \propto Z^3 \Rightarrow E_{so} \propto Z^4$$

• Zeeman-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{ext}$$

$$(i) \mathcal{H}_{Zeeman} \gg \mathcal{H}_{so}: \mathcal{H}_{Zeeman} = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}_{ext} + g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_{ext}$$

$$(ii) \mathcal{H}_{Zeeman} \ll \mathcal{H}_{so}: \mathcal{H}_{Zeeman} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_{ext}$$