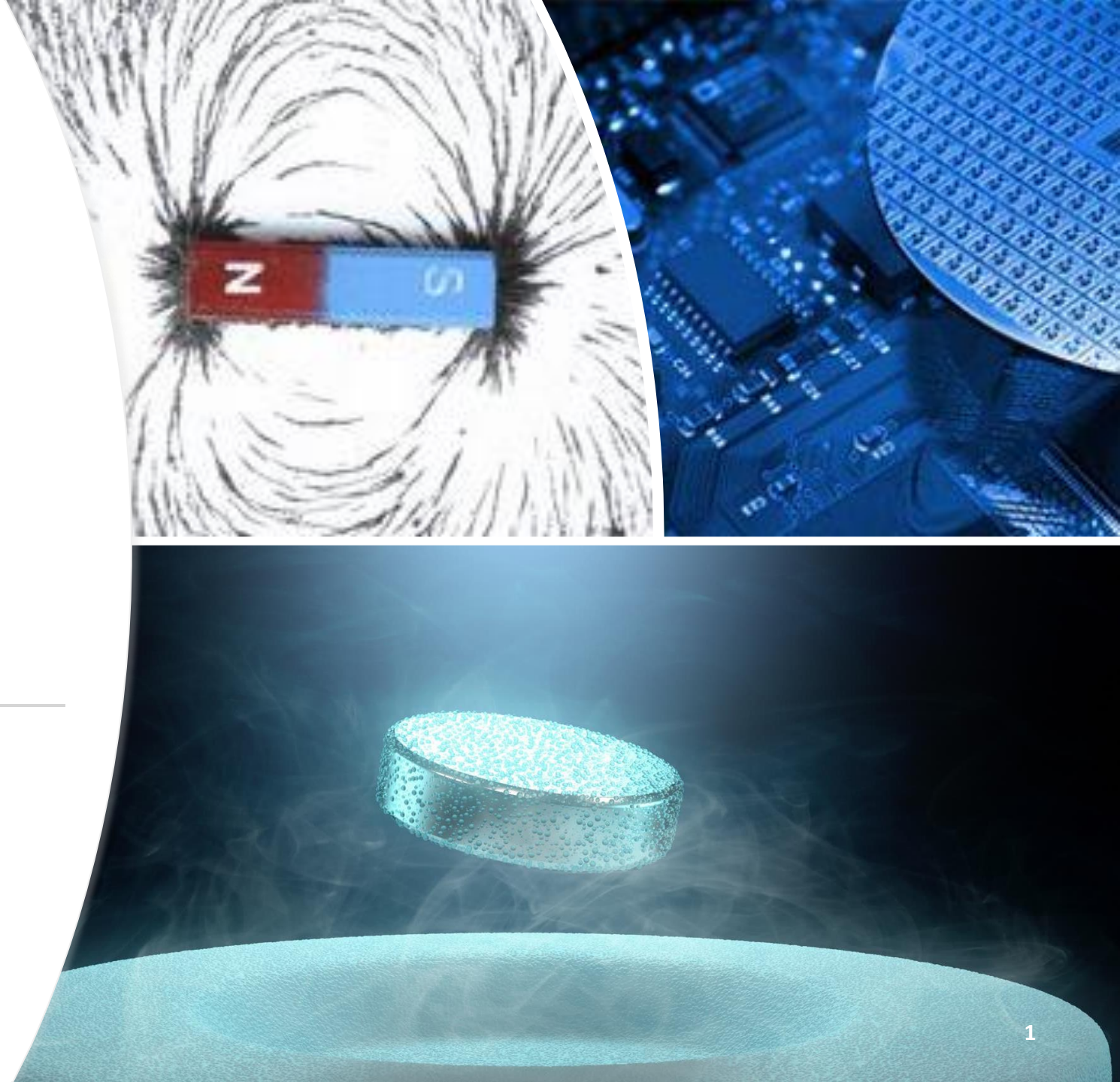




Moderne Experimentalphysik III

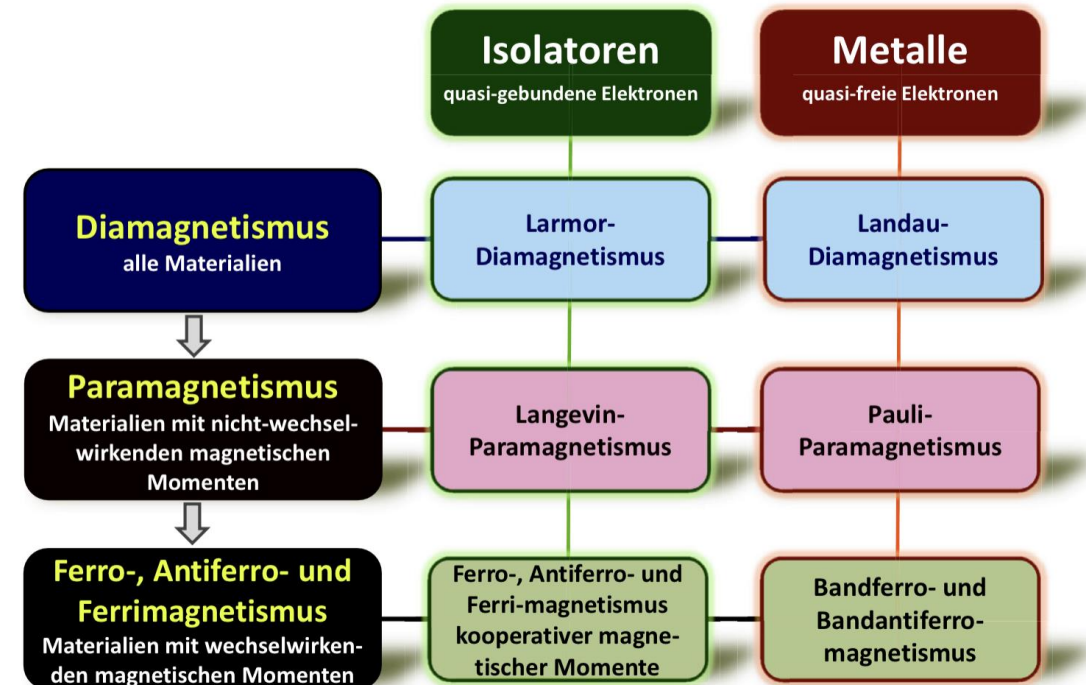
Experimentelle Festkörperphysik

M-PHYS-106295, SoSe 2024



Lernziele

- Mikroskopische Theorie von quasigebundenen Elektronen
- Magnetisierungskurven
- Wiederholung: Hund'sche Regeln
- Curie-Gesetz



Atomarer Magnetismus

Aufgabe: Herstellen des Zusammenhangs zwischen makroskopischen Festkörpereigenschaften (ausgedrückt durch Suszeptibilität) und mikroskopischen Eigenschaften

wir unterscheiden wie bei dielektrischen Festkörpern drei unterschiedliche Materialklassen

I. diamagnetische Festkörper:

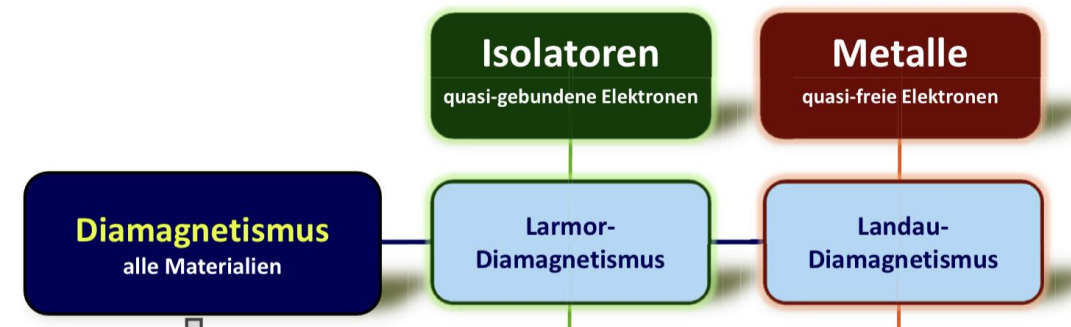
- keine magnetischen Momente in FK vorhanden
- Momente werden durch äußeres Feld induziert
- Lenzsche Regel: induzierte magnetische Momente sind ihrer Ursache entgegengesetzt

➔ **Suszeptibilität χ_{dia} ist negativ**

Ursachen:

(i) gebundene Elektronen: $\chi_{dia} \sim -10^{-4}$ bis -10^{-6}

(ii) freie Leitungselektronen: $\chi_{Landau} \sim -10^{-5}$, Supraleiter: $\chi_{dia} \sim -1$ (perfekter Diamagnetismus)



Atomarer Magnetismus

II. paramagnetische Festkörper:

Größenordnung der vorhandenen magnetischen Momente:

(i) gebundene Elektronen: Bahn- und Spin-Moment der Elektronen (Langevin-Paramagnetismus)

$$\mu_\ell = g_\ell \mu_B \frac{\ell}{\hbar}, \quad \mu_s = g_s \mu_B \frac{s}{\hbar} \quad \text{mit } \langle \ell^2 \rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad \text{und } \langle s^2 \rangle = s(s + 1)\hbar^2$$

$$\text{Gesamtbahndrehimpuls: } \mathbf{L} = \sum_i \ell_i$$

$$\text{Gesamtspin: } \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

$$\text{Gesamtdrehimpuls: } \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

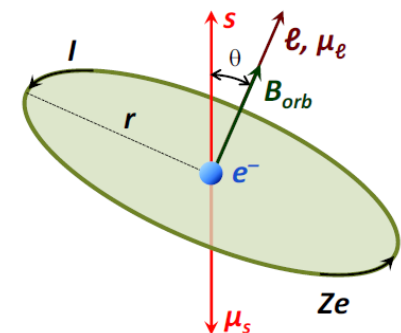
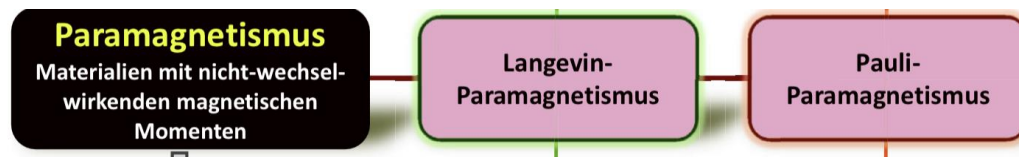
$$\mu_J = g_J \mu_B \frac{J}{\hbar}$$

g_J = Landéscher g -Faktor

(Russel-Saunders-Kopplung)

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

(ii) freie Leitungselektronen: Spin-Momente der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus)



Mikroskopische Theorie

• Atome in einem magnetischen Feld

→ Betrachte ein System von n w. e^- in einem FK

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m} [\vec{p} + e\vec{A}]^2}_{= T \text{ „kinetischer Anteil“}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{\text{elektrostatische Potential der Kerne und anderen } e^-}$$

• Wähle $\vec{B}_{\text{ext}} \parallel \hat{z} \rightarrow \vec{B}_{\text{ext}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$

Wähle $\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}_{\text{ext}}$

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\underbrace{\vec{p}_i}_{\substack{\text{„a“} \\ \leftarrow \# \text{ of } e^-}} - \underbrace{\frac{e}{2} \vec{r}_i \times \vec{B}_{\text{ext}}}_{\substack{\text{„b“} \\ \leftarrow \text{from } \vec{A}}} \right]^2 = \underbrace{\frac{1}{2m} \sum_i p_i^2}_{T_0} + \underbrace{\frac{e}{2m} \sum_i (\vec{r}_i \times \vec{p}_i)_z B_z}_{\substack{\text{+ } \mu_B \text{ } 2ab \text{ } + b^2 \\ L_z/\hbar}} + \frac{e^2}{8m} B_z^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$= T_0 + \mu_B \cdot \frac{L_z}{\hbar} \cdot B_z + \frac{e^2 \cdot B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) := T_0 + \Delta H_L \rightarrow \text{Bahndrehimpuls}$$

• Entsprechend, Beitrag des Spins $\rightarrow \Delta H_S = g_s \cdot \mu_B \sum_i \underbrace{\frac{\vec{s}_i}{\hbar}}_{\vec{S}_z} \cdot \vec{B}_{\text{ext}} \stackrel{\vec{B}_{\text{ext}} = B_z}{=} g_s \cdot \mu_B \frac{S_z}{\hbar} B_z$

$$\Delta H = \Delta H_L + \Delta H_S = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + g_s \cdot S_z) \cdot B_z \quad \xrightarrow{\text{Langevin Paramagnetismus}}$$

$$+ \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad \xrightarrow{\text{Larmor Diamagnetismus}}$$

⇒ Störungstheorie (weil magnetische WW viel kleiner ist als die elektronischen Energien der atomaren Level)

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \dots$$

$$= \frac{\mu_B \cdot B_z}{\hbar} \cdot \langle n | L_z + g_s \cdot S_z | n \rangle \quad (1) \text{ Langevin}$$

$$+ \frac{e^2 \cdot B_z^2}{8m} \cdot \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \quad (2) \text{ Larmor}$$

$$+ \frac{\mu_B^2 \cdot B_z^2}{\hbar^2} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | L_z + g_s \cdot S_z | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (3) \text{ Van Vleck}$$

+ ...

Atomarer Magnetismus

- Berechnung der Energieänderungen ΔE_n der atomaren Energien in Störungstheorie 2. Ordnung:

$$\Delta \mathcal{H} = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + g_s S_z) B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta \mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta \mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle \\ &+ \frac{\mu_B^2 B_z^2}{\hbar^2} \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \\ &+ \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \end{aligned}$$

Langevin-Paramagnetismus

Van Vleck-Paramagnetismus

Larmor-Diamagnetismus

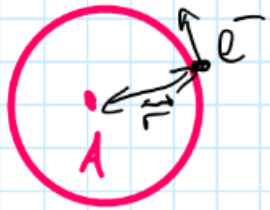
- Größenordnung für Grundzustand $|0\rangle$:

- Langevin: $\langle n | L_z + g_s S_z | n \rangle \simeq \hbar \quad \rightarrow \quad \Delta E_n \simeq \mu_B B_z = e\hbar/2m \cdot B_z = \hbar\omega_c \quad \rightarrow \quad \simeq 10^{-4} \text{ eV @ } B_z = 1 \text{ T}$
- Van Vleck: $\langle n | L_z + g_s S_z | n' \rangle \simeq \hbar \quad \rightarrow \quad \Delta E_n \simeq \mu_B B_z \cdot \frac{\mu_B B_z}{E_n - E_{n'}} \sim (10^{-4} - 10^{-5}) \cdot \hbar\omega_c \quad \rightarrow \quad @ B_z = 1 \text{ T}$
- Larmor: $\langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \simeq a_B^2 \quad \rightarrow \quad \Delta E_n \simeq (\hbar e B_z / m)^2 / \left(\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \right) \sim \frac{(\hbar\omega_c)^2}{E_H} \sim 10^{-5} \cdot \hbar\omega_c \quad \rightarrow \quad @ B_z = 1 \text{ T}$

→ Van Vleck-Paramagnetismus und Larmor-Diamagnetismus nur dann beobachtbar, wenn Langevin-Paramagnetismus verschwindet

Bohrsches Magneton

- Semiklassische Lösung für $1e^-$ mit einem Bahndrehimpuls $1\hbar$



1. „Strom“
$$\bar{I} = \frac{-e}{T} = \frac{-e}{\left(\frac{2\pi r}{v}\right)} = \frac{-e \cdot v}{2\pi r}$$

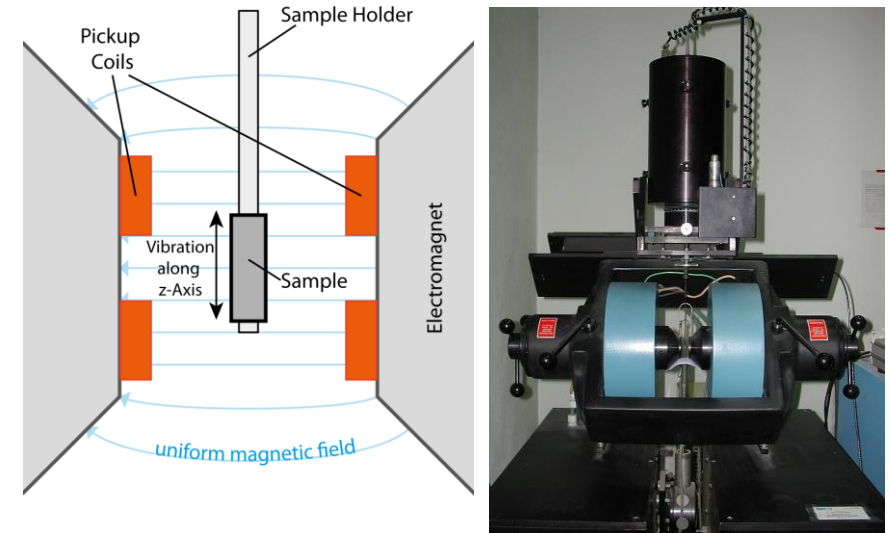
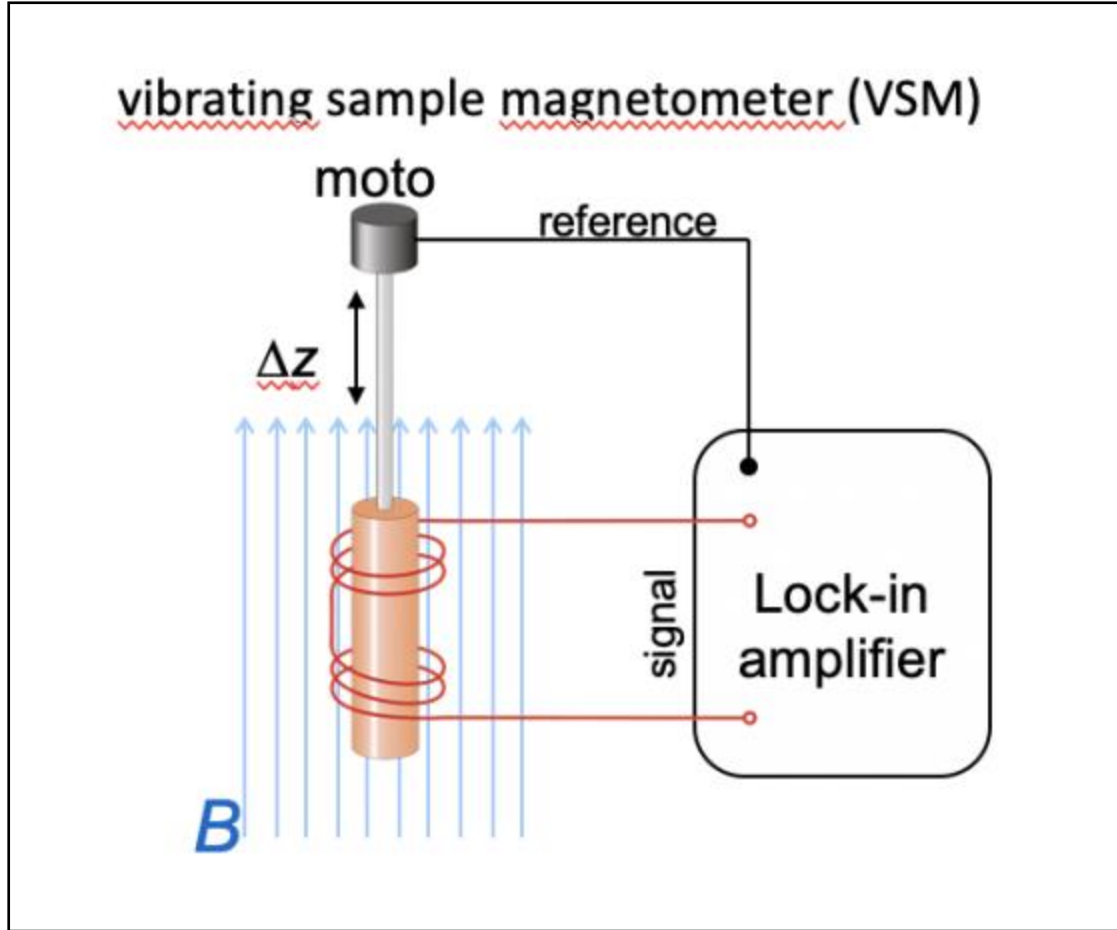
2. magn. Moment
$$m = \bar{I} \cdot A = \bar{I} \cdot \pi \cdot r^2 = -\frac{e \cdot v \cdot r}{2}$$

3. BDI
$$L = m_e \cdot r \cdot v := 1\hbar$$

$$\rightarrow v \cdot r = \frac{\hbar}{m_e}$$

$$m = -\frac{e \hbar}{2 m_e} := \mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \approx 58 \frac{\mu eV}{T}$$

„einfache“ Methoden zur Bestimmung der Magnetisierung



https://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating-sample_magnetometer

Paramagnetismus gebundener Elektronen

- (i) gebundene Elektronen: Bahn- und Spin-Moment der Elektronen (Langevin-Paramagnetismus)
- (ii) freie Leitungselektronen: Spin-Momente der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus)

$$\boldsymbol{\mu}_\ell = g_\ell \mu_B \frac{\boldsymbol{\ell}}{\hbar}, \quad \boldsymbol{\mu}_s = g_s \mu_B \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \quad \text{mit } \langle \ell^2 \rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad \text{und } \langle \mathbf{s}^2 \rangle = s(s + 1)\hbar^2$$

Gesamtbahndrehimpuls: $\mathbf{L} = \sum_i \boldsymbol{\ell}_i$

Gesamtspin: $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$

Gesamtdrehimpuls: $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$

$$\boldsymbol{\mu}_J = g_J \mu_B \frac{\mathbf{J}}{\hbar}$$

g_J = Landéscher g -Faktor

(Russel-Saunders-Kopplung)

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

- Aber was nehmen wir an für S, L und J für das Vielteilchensystem?

→ Hund'sche Regeln

Hund'sche Regeln

I. Maximierung von S:

Minimierung der Coulomb-Abstoßung: folgt aus Pauli-Prinzip, Elektronen mit gleichem Spin können nicht an gleichem Ort sein

$$\Delta E > 1 \text{ eV}$$

II. Maximierung von L:

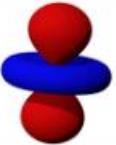
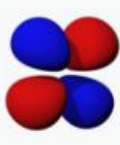
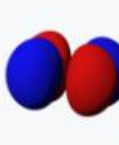
Reduktion der Coulomb-Energie durch gleichmäßige Verteilung der Elektronen, bei halber Füllung liegt $L = 0$ vor (wegen I.)

$$\Delta E \approx 1 \text{ eV}$$

III. Kopplung von L und S zu J:

Minimierung der Spin-Bahn-WW:

$$J = \begin{cases} |L - S| & \text{für } n < (2\ell + 1), \quad \lambda > 0 \\ L + S & \text{für } n > (2\ell + 1), \quad \lambda < 0 \end{cases} \quad \Delta E < 1 \text{ eV}$$

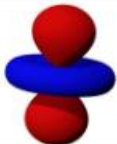
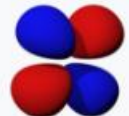
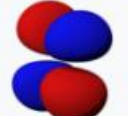
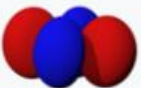
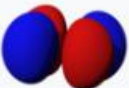
$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$	
d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
				

Hund'sche Regeln

Beispiel: **Fe**

Anmerkungen

- Volle Schalen haben $S = 0$ und $L = 0$
- Halbvolle Schalen: $L = 0$, $J = S \rightarrow$ keine Spin-Orbit-Kopplung (Mn oder Gd)

$m = 0$		$m = \pm 1$		$m = \pm 2$
d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
				

Hund'sche Regeln

- **3d-Übergangsmetalle: teilweise gefüllte 3d-Schale**

<i>Ion</i>	<i>Konfiguration</i>	<i>Schema</i> $m_\ell = +2, +1, 0, -1, -2,$	<i>S</i>	<i>L =</i> $ \Sigma m_\ell $	<i>J</i>	<i>Term</i>	$p =$ $g_J [J(J+1)]^{1/2}$	$p =$ $g_S [S(S+1)]^{1/2}$	<i>p</i> (Exp.)
Ti ³⁺ V ⁴⁺	[Ar]3d ¹	↑	1/2	2	3/2	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	[Ar]3d ²	↑ ↑	1	3	2	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ V ²⁺ Mn ⁴⁺	[Ar]3d ³	↑ ↑ ↑	3/2	3	3/2	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ Cr ²⁺	[Ar]3d ⁴	↑ ↑ ↑ ↑	2	2	0	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ Mn ²⁺	[Ar]3d ⁵	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	0	5/2	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	2	4	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	[Ar]3d ⁷	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	3/2	3	9/2	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1	3	4	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1/2	2	5/2	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9
Zn ²⁺	[Ar]3d ¹⁰	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0	¹ S ₀	0	0	0

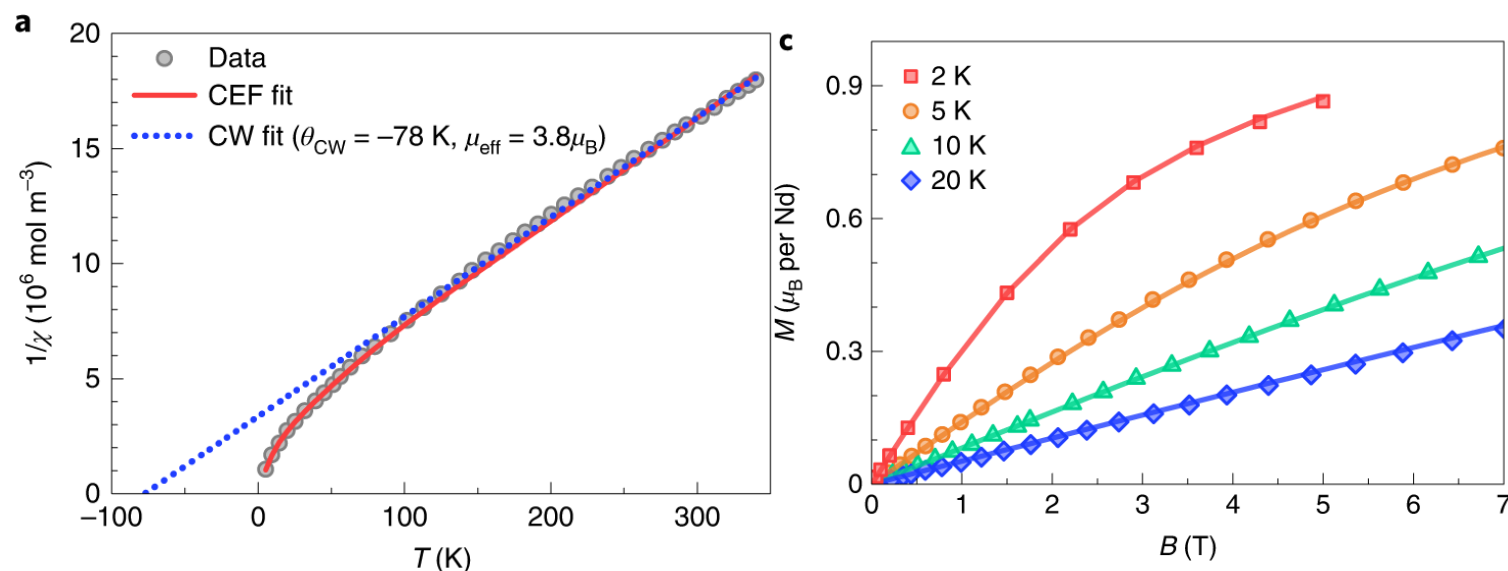
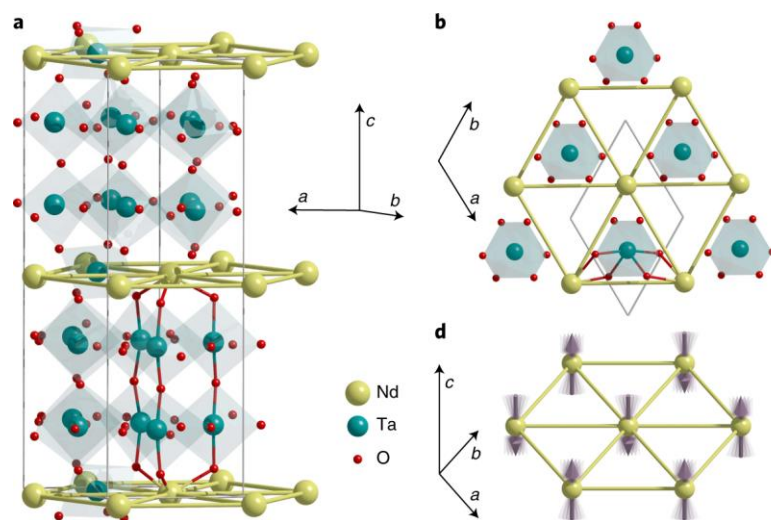
Curie-Gesetz

The Ising triangular-lattice antiferromagnet neodymium heptatantalate as a quantum spin liquid candidate

T. Arh, B. Sana, M. Pregelj, P. Khuntia, Z. Jagličić, M. D. Le, P. K. Biswas, P. Manuel, L. Mangin-Thro, A. Ozarowski & A. Zorko

Nature Materials (2021) | [Cite this article](#)

944 Accesses | 3 Altmetric | [Metrics](#)



Methods

The obtained χ was compared to the CW model $\chi = C/(T - \theta_{\text{CW}})$ in different temperature regions. Here θ_{CW} is the CW temperature and the Curie constant is given by $C = N_A \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2 / (3k_B)$, with N_A , k_B and μ_{eff} being the Avogadro number, the Boltzmann constant and an effective magnetic moment, respectively. The CW fit in the high-temperature region above 100 K (Fig. 2a) yields the CW temperature $\theta_{\text{CW}}^{\text{h}} = -78(4)$ K and the effective moment $\mu_{\text{eff}}^{\text{h}} = 3.8(1)\mu_{\text{B}}$. The latter is close to the value $g_J \sqrt{J(J+1)}\mu_{\text{B}} = 3.62\mu_{\text{B}}$ expected for a free $^4I_{9/2}$ Nd^{3+} ion. The fit with the same model

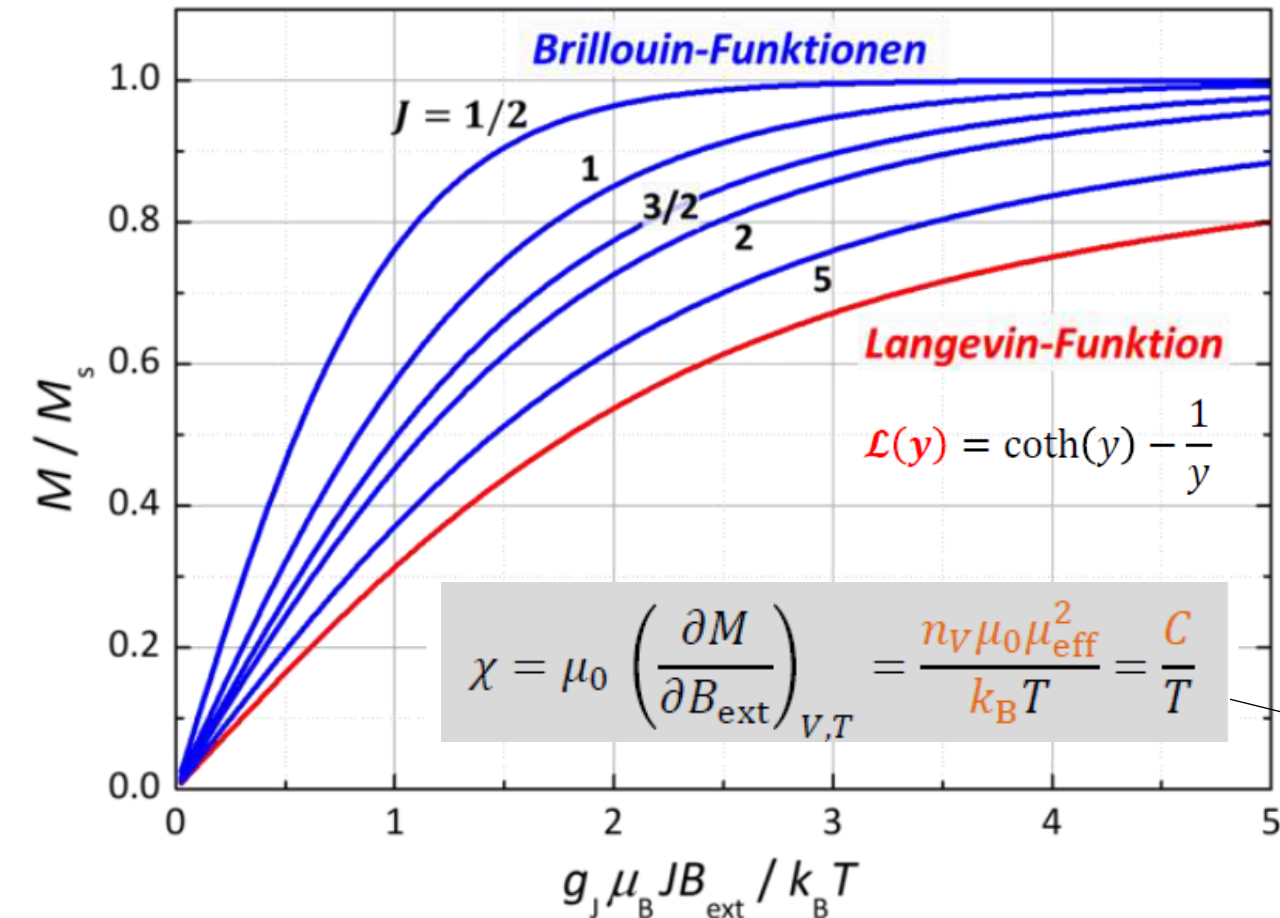
Magnetisierungskurven

Curie-Gesetz

Herleitung Tafel

Magnetisierungskurven

- Langevin-Funktion $\mathcal{L}(y)$ und Brillouin-Funktionen $B_J(y)$



Wichtig:

$x \simeq 0,002$ @ $J = \frac{1}{2}$, $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$, $T = 300 \text{ K}$

- ➔ bei RT befindet man sich immer im linearen Bereich der Brillouin-Funktionen
- ➔ volle Aufnahme der Brillouin-Funktionen erfordert hohe Magnetfelder und niedrige Temperaturen
- ➔ Curie-Gesetz gilt nur im linearen Bereich

Magnetisierungskurven

Allgemeines Curie-Gesetz:

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

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

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

Allgemeiner Fall: Brillouin-Funktion

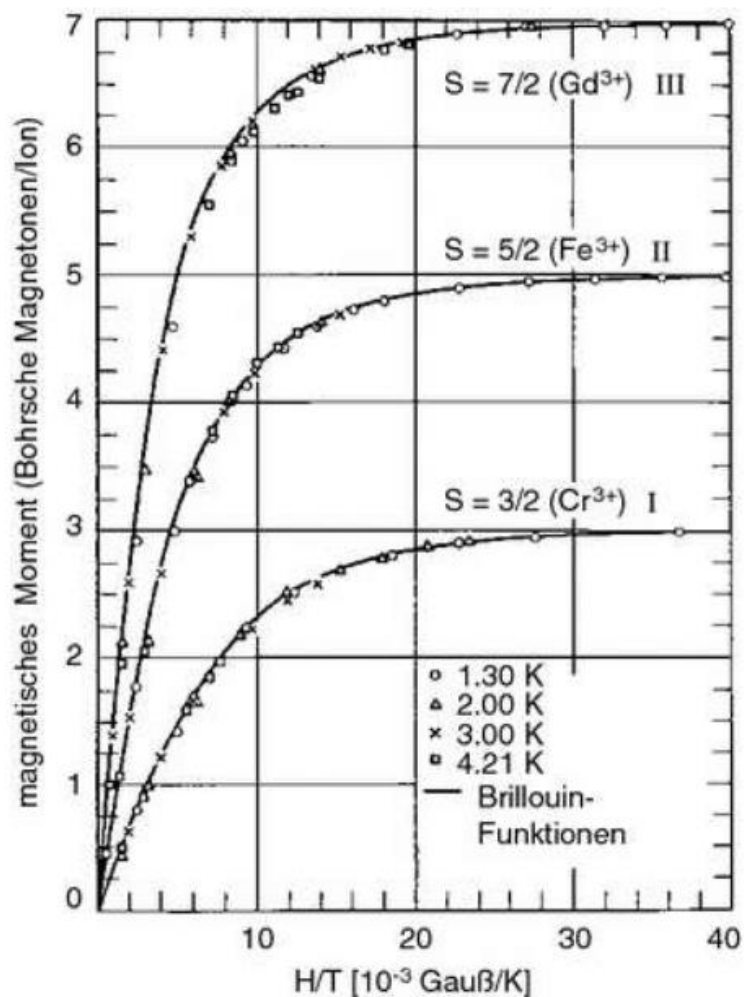
$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right)$$

$$M_s = n g_J \mu_B J$$

$$y = xJ = \frac{g_J \mu_B J B_{\text{ext}}}{k_B T}$$

Saturierungs-Magnetisierung

- Brillouin-Funktionen



Gadolinium-Sulfat-Oktahydrat
 $S = \frac{7}{2}, L = 0, J = \frac{7}{2}, g_J = 2$

Eisen-III-Alaun
 $S = \frac{5}{2}, L = 0, J = \frac{5}{2}, g_J = 2$

Kalium-Chrom-Alaun
 $S = \frac{3}{2}, J = \frac{3}{2}, g_J = 2$
 L ist gequenscht



KCr(SO4)2

Bestimmung von J bzw. S durch Messung der Brillouin-Funktion

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right)$$

Sättigungsmagnetisierung:

$$M_s = n g_J \mu_B J \qquad y = xJ = \frac{g_J \mu_B J B_{\text{ext}}}{k_B T}$$

Diamagnetismus

- Molare magnetische Suszeptibilität von einigen Atomen und Ionen mit Edelgaskonfiguration

$$\Delta E_n = \frac{e^2 B_z^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle$$

